

Helga Filipa Aguilar Seca

Tratamento de Águas Residuais por Processos de Eletrooxidação

Dissertação de Mestrado na área da Engenharia Química, orientada por Professora Doutora Rosa Quinta-Ferreira e Doutor Rui C. Martins, submetida ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra

Fevereiro de 2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Helga Filipa Aguilar Seca

Tratamento de Águas Residuais por Processos de Eletrooxidação

Dissertação de Mestrado na área da Engenharia Química, orientada por Professora Doutora Rosa Quinta-Ferreira e Doutor Rui C. Martins, submetida ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra

Supervisores:

Prof. Dr. Rosa M. Quinta-Ferreira

Dr. Rui C. Martins

Instituições:

Departamento de Engenharia Química
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade de Coimbra

Rua Sílvio Lima, Pólo II
3030-790 Coimbra
Portugal

Coimbra, 2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

“O destino não é uma questão de sorte, é uma questão de escolha.
Não é algo para se esperar, é algo para se conquistar.”
Charles Chaplin

Agradecimentos

Durante este percurso e durante todos estes meses de trabalho e convívio foram várias as pessoas que fizeram parte e sem as quais nada disto teria sido possível. A elas fico para sempre grata por me ajudarem a conquistar mais uma etapa na minha vida.

Começo por agradecer à minha orientadora, Professora Doutora Rosa M. Quinta-Ferreira, pelas palavras de força e incentivo que me deu, sempre acompanhadas com um sorriso, e pelas dicas e orientações que foram sempre preciosas para que o trabalho que realizei se fizesse da melhor forma possível.

Ao meu co-orientador, o Doutor Rui C. Martins, obrigado por toda a ajuda, orientação e opiniões que foram sempre uma mais-valia na realização desta investigação, obrigado também pelos momentos de descontração no laboratório que também foram necessários ao longo destes meses.

Não posso deixar de agradecer à Engenheira Ana Sofia Fajardo, pessoa com a qual passei maioritariamente o meu tempo durante estes meses e a qual me acompanhou e ajudou arduamente nesta etapa e que sem ela não teria sido a mesma coisa, obrigado!

Agradeço às minhas companheiras de laboratório, Joana Andrade e Mafalda Cardoso pela companhia e principalmente pelos momentos de riso proporcionados.

Agradeço a todos os meus amigos por estarem presentes sempre de alguma forma e com isso darem aquela força que é sempre necessária e que nos faz ganhar coragem para seguir em frente.

Ao Tiago Gomes por me “dar na cabeça” todas as vezes que eu disse que não era capaz e por me acompanhar nesta etapa estando sempre presente.

Agradeço, acima de tudo, aos meus pais por tudo e principalmente pelo esforço enorme que fizeram para que tudo isto me fosse possível, sem vocês nada disto teria acontecido. Agradeço ao meu irmão Ricardo e à minha cunhada Madalena pelas palavras de incentivo que me deram durante esta etapa, e ao meu sobrinho/afilhado Mateus pelos seus sorrisos e pela sua alegre inocência de criança que me fizeram sempre muito bem para descontrair ao longo destes meses.

Resumo

A proteção ambiental é e sempre foi das maiores preocupações do ser humano. A água é dos recursos naturais com maior destaque e essencial para a vida na Terra. Neste sentido, há que tomar medidas para evitar a sua contaminação, que acontece maioritariamente pela descarga de efluentes industriais como é o caso dos provenientes de lagares de azeite. Estes efluentes devido à presença de compostos recalcitrantes na sua composição, de baixa biodegradabilidade e elevada toxicidade, não podem ser tratados por processos biológicos. Surge assim, a necessidade de aplicar novos e mais eficientes processos de tratamento, como é o caso do processo de oxidação eletroquímica.

O objetivo deste estudo foi tratar, um efluente simulado de lagares de azeite por eletrooxidação utilizando com ânodos de Ti/RuO₂ e Ti/IrO₂. Foram estudados parâmetros como a intensidade de corrente (0,8 – 2,5 A), a área do eletrodo (21,1 – 33,5 cm²), tipo/quantidade de eletrólito (NaCl/Na₂SO₄ – 1,5 – 20 g/L) e pH inicial do efluente (3 - 9). As condições operatórias ótimas obtidas para este processo, para ambos os eletrodos foram: intensidade de corrente de 2,5 A, área de eletrodo de 21,1 cm², quantidade de NaCl de 10 g/L e um pH inicial de 3. O eletrodo de Ti/RuO₂ foi mais eficiente dando origem a uma CQO residual de 5,0% e com uma remoção completa do conteúdo fenólico (TPh) tendo um consumo de energia específico de 130,3 kWh/kg CQO. Por outro lado, para o eletrodo de Ti/IrO₂, a CQO residual atingiu um valor de 15,2%, ocorreu remoção completa de compostos fenólicos com um consumo de energia específico de 197,0 kWh/kg CQO. Estas condições de operação foram aplicadas a um efluente real de lagar de azeite. Com o eletrodo Ti/RuO₂ obteve-se uma CQO e TPh residuais de 83,8% e 0%, respetivamente, com um gasto energético de 1264,6 kWh/kg CQO. Já com o eletrodo Ti/IrO₂, a CQO residual e o TPh residual atingiram a 90,8% e 26,4%, respetivamente, com um gasto energético de 615,6 kWh/kg CQO.

Este estudo demonstrou que o eletrodo de Ti/RuO₂ tem uma aplicação promissora quando utilizado no processo de eletrooxidação na degradação deste tipo de efluentes.

Abstract

Environment was always been a major concern of Mankind. Water is a relevant natural resource crucial for life. In this context, it is of major importance to avoid its contamination that is mainly due to industrial effluents discharge, just like those coming from olive mills. These wastewaters cannot be treated by biologic processes due to their high toxicity and low biodegradability due to the presence of biorefractory compounds in their composition. Thus it emerges the need of applying new and more efficient treatment technologies, just like electrochemical oxidation.

The point of this study was to analyse electrooxidation over Ti/RuO₂ and Ti/IrO₂ anodes for the treatment of a simulate effluent of olive mill wastewater. The studied parameter were the current intensity (0,8 – 2,5 A), the electrode area (21,1 – 33,5 cm²), kind and amount of electrolyte (NaCl/Na₂SO₄ – 1,5 – 20 g/L) and the pH of initial wastewater (3 - 9). The optimal operation condition for this process, in both electrolyte was: current intensity 2,5 A, electrode area 21,1 cm², amount of NaCl 10 g/L and initial pH 3. The Ti/RuO₂ electrode shows a more efficient COD removal leading to a residual COD of 5,0%, a full removal of phenolic content (TPh) and a specific energy consumption of 130,3 kWh/kg COD. Whereas the Ti/IrO₂ electrode led to a residual COD value of 15,2%, a total removal of phenolic content and a specific energy consumption of 197,0 kWh/kg COD. These conditions were applied to a real olive mill wastewater. Using the Ti/RuO₂ electrode the results obtained were residual COD and TPh of 83,8% and 0%, with an energetic spend of 1264,6 kWh/kg COD. For Ti/RuO₂ electrode it was obtained a residual COD and a residual TPh of 90,8% and 26,4%, respectively, and an energetic spend of 615,6 kWh/kg COD. This study shows that the Ti/RuO₂ electrode was a promising application when used in a electrooxidation process for this type of wastewater.

Índice

1. Introdução	1
1.1 Poluição ambiental.....	1
1.2 Efluentes	2
1.2.1 Efluentes de lagares de azeite.....	2
1.3 Tratamento de efluentes.....	4
1.3.1 Tratamentos tradicionais	4
1.3.2 Tratamentos por Processos Avançados de Oxidação (PAO's)	7
1.4 Motivação e objetivos deste trabalho.....	10
1.5 Estrutura da dissertação	10
2. Estado da Arte	13
2.1 Processo de oxidação eletroquímica.	13
2.2 Tratamento de efluentes de lagares de azeite por oxidação eletroquímica com elétrodos suportados em titânio.	17
3. Procedimentos Experimentais	25
3.1 Preparação da solução sintética e do efluente real.....	25
3.2 Processo de eletrooxidação	26
3.3 Técnicas Analíticas	27
3.3.1 Conteúdo Fenólico Total (TPh).....	27
3.3.2 Carência Química de Oxigénio (CQO)	27
3.3.3 Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO ₅).....	28
3.3.4 Eco-toxicidade (LUMISTox)	30
3.3.5 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)	30
4. Resultados e Discussão.....	31
4.1 Caraterização do efluente simulado.....	31
4.2 Efeito da variação da densidade de corrente.....	32
4.2.1 Estudo preliminar da variação da intensidade de corrente, da área de eléctrodo e da quantidade de eletrólito.	32

4.2.2 Estudo do efeito da intensidade de corrente	40
4.2.3 Impacto da concentração e tipo de eletrólito	42
4.3 Efeito da variação do pH inicial da solução	51
4.4 Estabilidade dos elétrodos	54
4.5 Análise da toxicidade e biodegradabilidade do efluente simulado	55
4.6 Aplicação das melhores condições operatórias ao efluente real	57
4.7 Consumo de energia específica (CEE)	63
5. Conclusões e trabalhos futuros.....	65
5.1 Conclusões.....	65
5.2 Trabalhos Futuros.....	66
Bibliografia	69

Índice de Tabelas

Tabela 1: Revisão bibliográfica sobre os processos de oxidação eletroquímica.	14
Tabela 2: Visão geral sobre os artigos relacionados com o tratamento de efluentes de lagares de azeite através da oxidação eletroquímica com elétrodos de titânio suportados.	23
Tabela 3: Ácidos fenólicos do efluente simulado e a estrutura química correspondente. .	25
Tabela 4: Volumes de amostra correspondentes às gamas de CBO.	29
Tabela 5: Características do efluente sintético.	31
Tabela 6: Resultados da toxicidade das amostras para o processo de eletrooxidação.	55
Tabela 7: Resultados da CBO ₅ para as amostras inicial e final do efluente sintético, para ambos os elétrodos.	56
Tabela 8: Caracterização do efluente real.	57
Tabela 9: Condições ótimas aplicadas ao efluente real no processo de eletrooxidação.	58
Tabela 10: Consumo de energia específico para o efluente sintético e para o efluente real, com os elétrodos Ti/RuO ₂ e Ti/IrO ₂ , para as melhores condições operatórias (1185 A/m ² ; 2,5 A; área anódica=21,1 cm ² ; pH 3).	64

Índice de Figuras

Figura 1: Esquema exemplificativo de um reator eletroquímico. Adaptado de (Martínez-Huitle and Brillas, 2009).	10
Figura 2: Intensidade da corrente (a) na CQO residual, (b) no TPh residual e (c) no pH da solução, para o elétrodo Ti/RuO ₂ . (Condições de operação: 33,53 cm ² ; pH 3; 1,5 g/L de NaCl).....	34
Figura 3: Intensidade da corrente na (a) CQO residual, (b) no TPh residual e (c) no pH da solução, para o elétrodo Ti/IrO ₂ . (Condições de operação: 33,53 cm ² ; pH 3; 1,5 g/L de NaCl).....	35
Figura 4: Área de elétrodo (a) na CQO residual, (b) no TPh residual e (c) no pH da solução, para o elétrodo Ti/RuO ₂ . (Condições de operação: 1 A; pH 3; 1,5 g/L de NaCl)	37
Figura 5: Área de elétrodo (a) na CQO residual, (b) no TPh residual e (c) no pH da solução, para o elétrodo Ti/IrO ₂ . (Condições de operação: 1 A; pH 3; 1,5 g/L de NaCl)	37
Figura 6: Quantidade de eletrólito (a) na CQO residual, (b) no TPh residual e (c) no pH da solução, com o elétrodo Ti/RuO ₂ . (Condições de operação: 474 A/m ² ; pH 3; 1,8 g/L de NaCl).....	39
Figura 7: Quantidade de eletrólito (a) na CQO residual, (b) no TPh residual e (c) no pH da solução, com o elétrodo Ti/IrO ₂ . (Condições de operação: 474 A/m ² ; pH 3; 1,8 g/L de NaCl).....	40
Figura 8: Intensidade da corrente (a) na CQO residual, (b) no TPh residual e (c) no pH da solução, para o elétrodo Ti/RuO ₂ . (Condições de operação: 569 A/m ² ; 1,8 g/L de NaCl, pH 3)	41
Figura 9: Intensidade da corrente (a) na CQO residual, (b) no TPh residual e (c) no pH da solução, para o elétrodo Ti/IrO ₂ . (Condições de operação: 569 A/m ² ; 1,8 g/L de NaCl, pH 3)	42
Figura 10: Quantidade de eletrólito (a) na CQO residual, (b) no TPh residual e (c) no pH da solução, para o elétrodo Ti/RuO ₂ . (Condições de operação: 569 A/m ² ; pH 3)	46
Figura 11: Quantidade de eletrólito (a) na CQO residual, (b) no TPh residual e (c) no pH da solução, para o elétrodo Ti/IrO ₂ . (Condições de operação: 569 A/m ² ; pH 3)	45
Figura 12: Tipo de eletrólito (a) na CQO residual, (b) no TPh residual e (c) no pH da solução, para o elétrodo Ti/RuO ₂ . (Condições de operação: 569 A/m ² ; pH 3).....	48

Figura 13: Tipo de eletrólito (a) na CQO residual, (b) no TPh residual e (c) no pH da solução, para o eletrodo Ti/IrO ₂ . (Condições de operação: 569 A/m ² ; pH 3).....	49
Figura 14: Intensidade de corrente (a) na CQO residual, (b) no TPh residual e (c) no pH da solução, para o eletrodo Ti/RuO ₂ . (Condições de operação: 21,1 cm ² ; 10 g/L de NaCl; pH 3).....	50
Figura 15: Intensidade de corrente (a) na CQO residual, (b) no TPh residual e (c) no pH da solução, para o eletrodo Ti/IrO ₂ . (Condições de operação: 21,1 cm ² ; 10 g/L de NaCl; pH 3)	51
Figura 16: pH inicial (a) na CQO residual, (b) no TPh residual e (c) no pH da solução ao longo da reação, para o eletrodo Ti/RuO ₂ . (Condições de operação: 1185 A/m ² ; 10 g/L de NaCl)	53
Figura 17: pH inicial (a) na CQO residual, (b) no TPh residual e (c) no pH da solução ao longo da reação, para o eletrodo Ti/IrO ₂ . (Condições de operação: 1185 A/m ² ; 10 g/L de NaCl).....	54
Figura 18: Comparação da (a) CQO residual, (b) do TPh residual e (c) do pH da solução ao longo da reação com a aplicação das condições de operação ótimas no efluente simulado e no efluente real para o eletrodo Ti/RuO ₂	59
Figura 19: Comparação da (a) CQO residual, (b) do TPh residual e (c) do pH da solução ao longo da reação com a aplicação das condições de operação ótimas no efluente simulado e no efluente real para o eletrodo Ti/IrO ₂	60
Figura 20: Cromatograma do efluente real antes da aplicação do tratamento de eletrooxidação, com o eletrodo Ti/RuO ₂	61
Figura 21: Cromatograma do efluente real, após 180 minutos de tratamento por eletrooxidação, com o eletrodo Ti/RuO ₂	61
Figura 22: Cromatograma do efluente real antes da aplicação do tratamento de eletrooxidação, com o eletrodo Ti/IrO ₂	62
Figura 23: Cromatograma do efluente real após 180 minutos de tratamento por eletrooxidação com o eletrodo Ti/IrO ₂	62

1. Introdução

Neste capítulo inicial é feita uma breve introdução aos tipos de poluição existentes, especificamente à do meio hídrico. Os efluentes líquidos podem ser bastante diversificados, e neste estudo dar-se-á especial destaque aos de lagares de azeite. Ao longo do tempo, alguns métodos têm sido aplicados ao tratamento de efluentes, como é o caso dos tratamentos biológicos e dos processos avançados de oxidação. Nestes últimos processos insere-se a oxidação eletroquímica, à qual vai ser dada maior relevância ao longo do trabalho. No fim deste capítulo serão também apresentadas a motivação, o âmbito do trabalho e a forma como o documento está estruturado.

1.1 Poluição ambiental

A poluição antropogénica é um importante fator a ter em conta para o desenvolvimento sustentável. Só uma cuidada análise desta problemática e uma adequada resposta podem evitar que o pior aconteça, por exemplo que os ecossistemas se tornem inabitáveis.

A rápida evolução das indústrias foi determinante na evolução da sociedade atual através da criação de novos produtos e bens que se tornaram indispensáveis no nosso dia-a-dia. Contudo, a atividade industrial é vista como uma das maiores causadoras do fenómeno de poluição ambiental.

Cada vez mais há necessidade de evitar a contaminação dos solos, do ar e dos meios hídricos, diminuindo assim a quantidade de produtos tóxicos e poluentes tanto para os ecossistemas como para a saúde humana. Deste modo, devem ser tomadas ações de forma a minimizar a quantidade de gases emitidos, de produtos químicos colocados nos solos e melhorar o tratamento de efluentes para que estes sejam direcionados para os cursos hídricos de uma forma segura.

A grande maioria dos processos industriais produz resíduos sólidos, gasosos ou líquidos e de acordo com as suas características, a estes subprodutos devem ser aplicados tratamentos específicos e adequados. Neste caso, um engenheiro químico, devido aos seus conhecimentos e capacidades, tem um papel fundamental e muito relevante para reduzir a quantidade de poluentes e melhorar as tecnologias que são aplicadas.

Os recursos hídricos são uma das principais fontes de vida do planeta e devem ser mantidos num estado saudável, limpo e livre de qualquer tipo de poluição, uma vez que a água é um recurso natural indispensável a todos os seres vivos. Infelizmente, esta substância

ainda não está acessível a uma parte da população na forma potável de modo a poder ser utilizada com qualidade. Sendo a água um recurso extremamente importante há a preocupação crescente em melhorar os métodos de tratamento existentes e em desenvolver novos, numa tentativa de manter a sua quantidade e qualidade.

1.2 Efluentes

Devido à evolução dos processos industriais, da qual resultaram muitos produtos que hoje são de primeira necessidade, a atividade industrial adquiriu um papel essencial na sociedade e com isso surgem efluentes com características mais diversas e que necessitam de tecnologias de tratamento mais sofisticadas devido ao tipo de contaminantes que contêm.

Após depuração, os efluentes domésticos e industriais são tipicamente direcionados para o meio hídrico. No entanto, para isso têm de obedecer à legislação ambiental em vigor, ou seja, não podem ultrapassar os limites legais estabelecidos de forma a minimizar o seu impacto sobre os ecossistemas.

Os efluentes domésticos são caracterizados por terem uma composição não muito variável, sendo tratados praticamente sempre da mesma forma. Normalmente, estes efluentes passam por tratamentos primários, nos quais são retirados os materiais de maior tamanho e as gorduras, seguindo-se os tratamentos secundários efetuados por agentes microbianos para degradar a matéria orgânica e se necessário, finalmente, passam por tratamentos terciários que degradam a matéria que se encontra solúvel e que não foi removida nos processos anteriores.

Quanto aos efluentes industriais, estes variam muito na sua composição dependendo do tipo de indústria. Estes efluentes podem ter diferentes pH's, temperaturas, coloração, odores, turbidez e composições, sendo estas características que vão ajudar na escolha do tipo de tratamento a aplicar, podendo ser físicos, físico-químicos e biológicos.

1.2.1 Efluentes de lagares de azeite

O azeite é um produto com destaque em todo o mundo, principalmente devido à sua utilização na dieta mediterrânica. Este é considerado uma “gordura boa” que está diretamente relacionada com uma maior esperança de vida pois é rico em antioxidantes (Justino *et al.*, 2012). Os países do sul da Europa mais próximos do Mar Mediterrâneo, incluindo Portugal e Espanha são os maiores produtores de azeite do mundo, sendo que em Portugal é um sector que tem uma grande cota na economia do país (Peres e Santos, 1998). Esta atividade, em Portugal, é constituída, na sua maioria, por vários lagares de azeite de pequenas dimensões,

existindo apenas alguns de maiores dimensões nas zonas de maior produção de azeitona. Em Portugal, segundo o LNEG (Laboratório Nacional de Energia e Geologia), a legislação direcionada para este setor é dispersa e numerosa. Além disso, as rotinas de fiscalização e licenciamento variam regionalmente, o que traz alguns problemas no controlo que é feito aos efluentes de lagares de azeite. Outra característica importante é a sazonalidade deste resíduo, uma vez que a sua produção ocorre apenas durante os meses de colheita de azeitona entre Novembro e Fevereiro, influenciando principalmente a sua composição devido às condições dos terrenos e ao clima que se verifica durante esses meses (Mekki *et al.*, 2006). Ainda outros fatores como a variedade da oliveira, o estado da azeitona, o equipamento usado no lagar e a forma como o operador atua podem fazer variar a constituição química das águas ruças.

Os efluentes de lagares de azeite são considerados uma das águas mais poluentes da indústria alimentar e constituem uma fonte importante de problemas ambientais. Como não existem ainda tecnologias completamente eficazes para o seu tratamento é necessário o desenvolvimento e aplicação de novas técnicas mais sustentáveis e económicas. Segundo Panizza e Cerisola, (2006), a quantidade de efluente e sua composição depende do tipo do processo de extração de azeite como é o caso do processo tradicional por prensas, que opera de forma descontínua, e produz cerca de 400 L de resíduos líquidos por tonelada de azeitonas processadas, e o novo método de decantação trifásico que produz cerca de 750 L de resíduos líquidos por tonelada de azeitonas processadas.

Kapellakis *et al.* (2006), resume de uma forma geral, as problemáticas associadas à poluição ambiental derivadas deste setor. A industrialização da agricultura levou ao aumento da produção de azeite a nível mundial. A utilização do processo de decantação trifásico produz uma maior quantidade de resíduos líquidos do que as prensas tradicionais.

Embora os efluentes de lagares de azeite contenham compostos valorizáveis, tais como grandes quantidades de matéria orgânica e uma vasta gama de nutrientes recicláveis, a sua habitual descarga em rios, ribeiras e solos, constitui uma forma de poluição muito grave dada a toxicidade dos seus componentes para as plantas, solo e água daí ter sido proibida a sua descarga direta (Justino *et al.*, 2012).

As águas ruças são caracterizadas por terem um pH ácido, uma cor que vai de castanho-escuro a preto, uma elevada carga orgânica, incluindo açúcares, taninos, compostos fenólicos, poliálcoois, pectinas e lípidos que são conhecidos por serem biorecalcitrantes (Justino *et al.*, 2012). Toda esta composição leva a valores elevados de carência química e bioquímica de oxigénio (Belaid *et al.*, 2013; Kotta *et al.*, 2007), sendo incompatíveis com os processos aplicados nas estações de tratamento de efluentes domésticos e com tratamentos biológicos. A elevada presença de compostos fenólicos, que são tóxicos para as bactérias devido à sua

atividade anti-microbiana, impede que estes efluentes sejam utilizados para fins de irrigação na produção agrícola (Gonçalves *et al.*, 2012; Hanafi *et al.*, 2010; Panizza e Cerisola, 2006).

Neste contexto, revela-se de primordial importância a investigação de tecnologias capazes de reduzir a carga orgânica e potencial poluente destas águas residuais.

1.3 Tratamento de efluentes

A necessidade de preservar a água levou a tomada de medidas sérias por parte dos governos de vários países, havendo a aplicação de várias restrições quanto à descarga de efluentes diretamente nos meios hídricos.

Todos os processos industriais que produzem resíduos líquidos, necessitam de dar um fim a essas águas residuais, podendo passar pela sua reutilização ou pela sua descarga em meios hídricos. Contudo, a grande maioria dos efluentes têm elevadas cargas poluentes e não cumprem com as normas legislativas ambientais tendo valores tóxicos muito elevados, acima dos limites previstos pela lei para o seu encaminhamento para os cursos naturais.

Sendo assim, dependendo do tipo de indústria e processo cada efluente terá diferentes composições e características o que dificulta a seleção dos processos de tratamento adequados para cada um deles.

1.3.1 Tratamentos tradicionais

Muitos processos tradicionais têm sido desenvolvidos e aplicados no tratamento dos efluentes de lagares de azeite: processos físicos simples tais como diluição, evaporação, sedimentação, filtração e centrifugação, processos físico-químicos como coagulação/floculação e adsorção e ainda processos biológicos e térmicos (Peres e Santos, 1998; Hanafi *et al.*, 2010).

Nos tratamentos físicos apenas há separação das substâncias suspensas e coloidais dos efluentes não havendo presença de reações químicas. No processo de sedimentação, através de fenómenos de separação gravítica natural ou forçada há a formação de duas fases, a fase sólida sedimentada e um clarificado. Nesta técnica aplicam-se os métodos de coagulação/floculação para que este se torne mais rápido e eficaz através da adição de agentes coagulantes que vão potenciar a coagulação, formando-se assim os coágulos que se vão tornando mais pesados e acabam por sedimentar, por sua vez os floculantes potenciam o crescimento dos flocos. Este tratamento físico por si só é ineficiente no tratamento das águas

ruças podendo ser utilizado como tratamento primário antes da aplicação de um tratamento químico (Peres e Santos, 1998).

Na filtração, existe um meio físico que apenas permite a passagem de certas substâncias, no caso dos efluentes de lagares de azeite é utilizada a filtração por membranas (ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa) (Un *et al.*, 2006) A filtração por membranas é uma operação que utiliza uma barreira física, sob a forma de membrana porosa, que dependendo do tamanho dos seus poros permite a passagem de certas substâncias e retém aquelas cujo diâmetro é superior aos dos poros da respetiva membrana. Deste tipo de processos, a microfiltração e a ultrafiltração são utilizados principalmente para fins de tratamento primário enquanto a nanofiltração e a osmose inversa são usados para o tratamento final. As membranas de osmose inversa oferecem altas eficiências de tratamento daí serem usadas numa ampla gama de aplicações incluindo a recuperação de materiais de águas residuais e no tratamento da água do mar para fins de consumo industrial (Coskun *et al.*, 2010). Os processos de filtração por membrana são adequados para quando se quer concentrar a matéria orgânica e recuperar substâncias específicas que podem ser valorizadas. No caso das águas ruças a matéria orgânica contém elevada quantidade de compostos fenólicos, que se forem extraídos do concentrado podem ser valorizados noutras indústrias. Turano *et al.* (2002) desenvolveu um processo de ultrafiltração-centrifugação de duas fases, capaz de reduzir o total de sólidos em suspensão e a concentração de CQO do efluente de lagar de azeite, 80% e 90%, respetivamente. Os processos com membranas são tecnologias que têm desvantagens, como é o caso do seu elevado custo e a produção de uma solução de lamas concentradas, que tem de ser eliminada. Além disso necessitam de manutenção específica devido à rápida colmatação da membrana, o chamado *fouling*, causada pelo elevado conteúdo orgânico o que leva a baixas eficiências (Peres e Santos, 1998).

Outro processo para tratamento de efluentes é a adsorção, em que as partículas da fase líquida (adsorvido) aderem a uma superfície sólida (adsorvente) normalmente porosa. A adsorção pode ser física (fisissorção) se ocorrer através de forças intermoleculares como as interações de Van der Waals, ou pode ser química (quimissorção) se as moléculas aderirem à superfície sólida através de ligações químicas, normalmente por ligações covalentes. De forma sucinta, a adsorção inicia-se com o movimento das substâncias por advecção até à superfície do adsorvente, seguido da difusão das partículas até à entrada dos poros do adsorvente e do transporte por uma combinação de difusão molecular através dos poros, e por fim ocorre a agregação do adsorvido ao adsorvente. Galiatsatou *et al.* (2002) refere que a purificação da água por adsorção de contaminantes indesejáveis, através de adsorventes sólidos, está a ser cada vez mais usada e refere que o carvão ativado permanece o principal

adsorvente no tratamento de água em grande escala e prevê-se que a aplicação de adsorção para controlar a contaminação da água, por compostos tóxicos ou carcinogênicos, aumentará no futuro. Para além do carvão ativado, o qual é obtido a partir de madeira numa atmosfera oxidante e a altas temperaturas, os polímeros sintéticos e substâncias à base de sílica são também usados como material adsorvente, embora acarretem custos mais elevados que o carvão ativado. Al-Malah *et al.* (2000) aplicou o fenómeno de adsorção a efluentes de lagares de azeite usando argila ativada como adsorvente, para estudar a redução de compostos fenólicos e também de carga orgânica nesses efluentes. Contudo, este é um tipo de tratamento que é aplicado às águas ruças após já terem sofrido tratamento prévio por sedimentação, centrifugação e filtração, não sendo suficiente, por si só, para uma boa remoção de contaminantes.

Relativamente aos processos térmicos, a recolha em lagoas de evaporação é uma das técnicas aplicadas na eliminação de contaminantes das águas ruças, por se tratar de uma solução tecnicamente acessível e económica. O objetivo das lagoas de evaporação, compostas por material impermeável, é que o efluente a tratar sofra o fenómeno de evaporação natural o qual pode ser mais rápido ou mais lento dependendo das condições climáticas da região. Pode também ser utilizada evaporação forçada, através do uso de painéis de evaporação, pela qual se pode aproveitar a água evaporada recorrendo ao uso de condensadores. Ao longo do tempo em que as águas ruças estão armazenadas verificam-se fenómenos biológicos, aeróbios e/ou anaeróbios, dependentes da quantidade de oxigénio dissolvido no efluente que tendem a degradar a matéria orgânica presente. Pode haver também um aproveitamento do resíduo seco final (Peres e Santos, 1998). As lagoas necessitam de grandes áreas de superfície e de pouca profundidade, que são condições favoráveis para que a evaporação ocorra. Como são lagoas expostas e contêm águas que se encontram paradas durante muito tempo podem gerar maus odores e levar à proliferação de insetos. Neste processo há possibilidade de formação de camadas de gordura à superfície o que diminui a eficiência de evaporação da lagoa.

Os processos biológicos são os mais utilizados a nível do tratamento dos efluentes líquidos pois trata-se de um método ambiental, de baixo custo e alta eficiência. Esta tecnologia tem como base a estabilização da matéria orgânica e inorgânica através de microrganismos como, por exemplo, bactérias, leveduras e fungos filamentosos que se desenvolvem no seio dos efluentes, degradando os seus constituintes. Durante a estabilização ocorre a transformação da matéria orgânica do meio em compostos inertes não prejudiciais ao meio ambiente. Este tipo de tratamento é amplamente dividido em dois tipos, o aeróbio e o anaeróbio. Estes termos estão diretamente relacionados com o tipo de bactérias ou de microrganismos que estão envolvidos na degradação das impurezas orgânicas num

determinado efluente bem como com as condições de funcionamento do bioreator. Portanto, os processos de tratamento aeróbio, como o próprio nome sugere, têm lugar na presença de ar e utilizam microrganismos aeróbios, os quais usam oxigênio molecular/livre para assimilar as impurezas orgânicas, isto é, convertê-las em dióxido de carbono, água e biomassa. O tratamento aeróbio necessita de grandes quantidades de energia para o arejamento contínuo de grandes áreas de efluente. A energia potencial presente nos resíduos termina na biomassa (lamas), cuja produção se torna num grande problema pois a disposição das mesmas é um dos fatores de maior custo e que também requer grandes quantidades de energia. Por outro lado, a carga poluente destes resíduos sólidos pode constituir por si uma ameaça ambiental.

Os processos de tratamento anaeróbio, por outro lado, ocorrem na ausência de ar, por microrganismos anaeróbios que não necessitam de oxigênio molecular/livre para assimilar as impurezas orgânicas. Os produtos finais da assimilação orgânica em tratamento anaeróbio são o metano, o dióxido de carbono e a biomassa (Grady, Daigger, e Lim, 1999). A digestão anaeróbia tem sido considerada um processo biológico cada vez mais atrativo, nomeadamente no tratamento de efluentes de elevada carga orgânica como é o caso das águas ruças. A matéria orgânica destes efluentes pode sofrer uma série de transformações que dão origem a um gás rico em metano (biogás), passível de ser usado para produção de energia. A via anaeróbia tem como principal desvantagem ocorrer a temperaturas, mais ou menos, dentro da gama dos 24 aos 29°C mas tem uma produção de lamas significativamente menor quando comparada com os processos aeróbios, pois a taxa de crescimento dos microrganismos anaeróbios é baixa. Este processo permite lidar com a produção sazonal dos efluentes de lagares de azeite, uma vez que os digestores anaeróbios podem ser facilmente reiniciados mesmo depois de vários meses de paragem (Mantzavinos e Kalogerakis, 2005). Dhouib *et al.* (2006) e Amaral *et al.* (2012) referem que, em estudos anteriores sobre a aplicação de digestão anaeróbia a efluentes de lagares de azeite, as bactérias anaeróbias são sensíveis ao seu elevado teor de compostos fenólicos, pois estes inibem a sua ação.

1.3.2 Tratamentos por Processos Avançados de Oxidação (PAO's)

Os processos tradicionais aplicados na remoção de contaminantes em muitos tipos de efluentes não são, por si só, suficientes no seu tratamento. Como tal, vem a ser estudada, cada vez mais, a aplicação de processos avançados de oxidação. Estas tecnologias são definidas como processos de oxidação química que demonstram grande potencial no tratamento de efluentes que contêm compostos tóxicos não biodegradáveis como, por exemplo, os compostos biorecalcitrantes presentes nos efluentes de lagares de azeite. Estes processos

baseiam-se na formação de radicais hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), cujo potencial de oxidação é bastante elevado e são pouco seletivos, sendo capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos. Estes radicais são formados a partir de oxidantes como H_2O_2 ou O_3 , podendo ser aumentada a eficiência dos processos onde intervêm pela combinação com catalisadores, radiação ultravioleta (UV) ou visível. Os PAO's incluem a ozonização, radiação UV, fotocatalise, peróxido de hidrogénio/oxidação de ferro ferroso (o chamado reagente de Fenton), a oxidação eletroquímica, a oxidação por via húmida, assim como várias combinações dos anteriores (Esplugas *et al.*, 2002; Klavarioti *et al.*, 2009; Azbar e Cetinkaya Dokgoz, 2010). A grande vantagem destes processos é a sua capacidade de eliminar a maioria dos contaminantes quimicamente, em vez de sofrerem apenas uma mudança de fase como ocorre nos tratamentos tradicionais. Os PAO's podem ser usados tanto para a mineralização completa (isto é, oxidação completa) de todos os poluentes para dióxido de carbono, água e sais minerais, ou para a remoção seletiva dos poluentes mais bioresistentes e a sua respetiva conversão em produtos intermédios biodegradáveis (Mantzavinos e Kalogerakis, 2005). Sendo assim, os PAO's são muito apelativos para serem aplicados como pré-tratamento, pois conseguem tornar compostos orgânicos persistentes noutros compostos intermediários biodegradáveis. Posteriormente podem ser usados sistemas biológicos com um custo consideravelmente mais baixo. Existem também alguns estudos que, pelo contrário, apostam num pré-tratamento biológico para degradar primeiro a parte altamente biodegradável das águas residuais e, em seguida, degradar os contaminantes recalcitrantes (não-tóxicos) através de um PAO como pós-tratamento. Há que ter em conta os avultados custos de operação dos PAO's devido ao consumo de reagentes e de energia elétrica (Esplugas *et al.*, 2002).

Processos eletroquímicos

Neste trabalho os processos eletroquímicos vão ser estudados de forma mais detalhada, uma vez que têm atraído muita atenção devido às elevadas eficiências de remoção que podem alcançar, usando reatores eletroquímicos bipolares compactos de fácil controlo e operação. Em particular, a utilização industrial de ânodos dimensionalmente estáveis (DSA) para o tratamento de águas residuais tem levado a soluções surpreendentes, reduzindo assim os custos operacionais e de investimento (Chatzisyneon *et al.*, 2009). A vantagem principal deste processo é a eficácia na destruição de poluentes refratários e recalcitrantes, como é o caso dos polifenóis e dos ácidos gordos presentes nos efluentes de lagares de azeite (Bashir *et al.*, 2009; Belaid *et al.*, 2013). Por outro lado, este método necessita de grandes gastos de

energia e da adição de compostos ao efluente para este se tornar condutor e permitir a passagem de corrente elétrica.

A tecnologia eletroquímica divide-se em oxidação eletroquímica, eletrocoagulação e eletroflutuação, tendo todas vindo a ser amplamente utilizadas no tratamento de água de consumo e águas residuais (Kotta *et al.*, 2007).

A eletrocoagulação e a eletroflutuação podem ser eficazes para a substituição da convencional coagulação e flotação num processo de tratamento de águas residuais. Enquanto que no processo convencional de coagulação é necessária a adição de sais de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) ou ferro (FeCl_3) para que esta ocorra, na eletrocoagulação ocorre a dissolução de eléctrodos ativos metálicos, como os de alumínio e de ferro, em iões que são libertados no efluente através da electrólise, e atuam sobre os colóides presentes na água de forma semelhante aos coagulantes convencionais (Mollah *et al.*, 2001). As espécies trivalentes, formadas por dissolução eletroquímica, permitem uma redução significativa no potencial zeta das entidades suspensas no efluente. A adsorção de iões, de moléculas e de pequenas entidades suspensas pode ocorrer na superfície de partículas sólidas de hidróxido, o que resulta numa redução significativa do teor de poluentes (Izquierdo *et al.*, 2010). Assim, a eletrocoagulação oferece a geração *in situ* de adsorventes ativos (tais como óxidos de ferro hidratados, hidróxidos de alumínio), ocorrendo ao mesmo tempo reações catódicas com a evolução de gás de hidrogénio (Wang, Chou, e Kuo, 2009). As microbolhas de gás H_2 , produzidas no meio eletrolítico por meio da electrólise, realizam o processo da flutuação, não sendo necessária a adição de ar.

A oxidação eletroquímica de poluentes pode eficazmente oxidar muitos poluentes inorgânicos e orgânicos com uma elevada concentração de cloreto, o que pode resultar na formação de compostos orgânicos clorados intermediários ou outros subprodutos que dificultem a sua ampla aplicação. Os poluentes podem ser destruídos por dois tipos de processo de oxidação, a via direta, a via indireta ou até pela existência de ambos no mesmo processo. No processo de oxidação anódica direta, os poluentes são primeiramente adsorvidos na superfície do ânodo e, em seguida, destruídos pela reação anódica de transferência de electrões. No processo de oxidação indireta, os poluentes são destruídos por agentes oxidantes que podem ser eletrogerados ou adicionados ao sistema como o hipoclorito/cloro, o ozono e o peróxido de hidrogénio (Chen, 2004). A Figura 1 representa um exemplo de um reator eletroquímico.

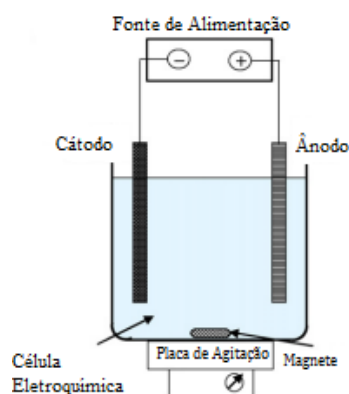


Figura 1: Esquema exemplificativo de um reator eletroquímico. Adaptado de (Martínez-Huitle and Brillas, 2009).

1.4 Motivação e objetivos deste trabalho

Devido à legislação apertada relativamente aos efluentes de lagares de azeite, surge, cada vez mais, a necessidade de encontrar tratamentos eficazes, sustentáveis e económicos. Sendo assim, estudos anteriores evidenciam a plausível capacidade dos processos eletroquímicos para o tratamento destes efluentes, e no grupo de investigação GERST (*Group on Environment, Reaction, Separation and Thermodynamics*), a aplicação deste tipo de tratamento já foi iniciada com recurso a eléctrodos de baixo custo (eletrocoagulação). Neste trabalho pretende-se estudar a eficácia de tratamento por eletrooxidação de efluentes de lagares de azeite com ânodos suportados em titânio, Ti/RuO_2 e Ti/IrO_2 . De forma a otimizar o processo, estudaram-se as principais condições de operação nomeadamente, o pH, a área de eléctrodo, a intensidade da corrente e o comportamento de diferentes eletrólitos. Estes estudos basearam-se na determinação dos tratamentos que proporcionavam uma maior eficácia de remoção de conteúdo fenólico e de matéria orgânica, de modo que a descarga destes efluentes em meio hídrico fosse possível.

1.5 Estrutura da dissertação

Este primeiro capítulo aborda a crescente preocupação com a poluição dos ecossistemas dando ênfase ao tratamento de efluentes líquidos, mais precisamente aos de lagares de azeite. Diversos tipos de tratamentos foram caracterizados, focando-se em particular os processos de oxidação eletroquímica. Além do mais são apresentados também os objetivos e a motivação desta investigação.

No capítulo 2 é apresentada a principal revisão bibliográfica sobre o processo de oxidação eletroquímica e ainda de forma mais particular a aplicação deste tratamento, com elétrodos suportados, aos efluentes de lagares de azeite ou misturas simuladas com ácidos fenólicos.

A descrição detalhada do processo de oxidação, bem como das técnicas analíticas aplicadas ao longo de todo o trabalho é feita no capítulo 3.

No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos durante a investigação, nomeadamente as alterações das condições de operação como o pH do efluente no início do tratamento, variações na área dos elétrodos, diferentes intensidades de corrente e diferentes quantidades/tipos de eletrólito utilizado, tudo isto para o processo de eletrooxidação de um efluente simulado. Estes resultados são avaliados em termos de conteúdo fenólico total (TPh), carência química de oxigénio (CQO), carência bioquímica de oxigénio (CBO₅), ecotoxicidade (Lumistox) e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

O capítulo 5 exhibe as principais conclusões retiradas deste trabalho e fornece possíveis trabalhos futuros que poderão ser efetuados posteriormente.

2. Estado da Arte

Neste capítulo encontra-se registada a pesquisa efetuada sobre o processo de eletrooxidação aplicado ao tratamento de efluentes industriais. Inicialmente, a investigação focou-se na procura de revisões bibliográficas que incluíssem reações e mecanismos que ocorressem neste processo, as suas vantagens e desvantagens, bem como as principais conclusões a retirar da sua aplicação. Em seguida, focou-se a análise da literatura relativamente à aplicação do processo de eletrooxidação a efluentes de lagares de azeite com recurso a elétrodos suportados, dando maior relevância aos elétrodos com base de titânio.

2.1 Processo de oxidação eletroquímica

A introdução de normas ambientais mais rigorosas, juntamente com as pressões financeiras e sociais para o desenvolvimento sustentável, tem levado a que, cada vez mais, haja a necessidade de que os efluentes não sejam tóxicos aquando o seu despejo em meio hídrico. Isto é conseguido através do desenvolvimento de novas tecnologias mais eficientes de tratamento de efluentes, como é o caso dos processos eletroquímicos.

O estudo sobre a oxidação eletroquímica para tratamento de águas residuais começou no século XIX, tendo-se intensificado a investigação deste processo na degradação de produtos orgânicos a partir da década de 70, devido ao custo de investimento relativamente elevado e ao preço da eletricidade (Rajeshwar *et al.*, 1994); Juttner *et al.*, 2000; Chen., 2004; Martínez-Huitle e Ferro, 2006; Anglada *et al.*, 2009; Panizza e Cerisola, 2009)

A Tabela 1 resume alguns dos artigos de revisão sobre oxidação eletroquímica que foram publicados, entre 1994 e 2011, referindo as conclusões mais relevantes em cada um deles.

Tabela 1: Revisão bibliográfica sobre os processos de oxidação eletroquímica.

Referência	Título	Tópicos importantes
Rajeshwar <i>et al.</i> (1994)	<i>Electrochemistry and the environment</i>	Esta revisão foca os principais avanços nos métodos eletroquímicos para a remediação, reciclagem e detecção de poluentes. Além disso, são discutidas algumas aplicações industriais destes métodos bem como novos materiais para serem utilizados como elétrodos.
Jüttner <i>et al.</i> (2000)	<i>Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry</i>	Estes autores referem-se a tratamentos de efluentes através de processos de oxidação eletroquímica para a remoção de íons metálicos de águas residuais e destruição anódica de poluentes orgânicos. Novas técnicas eletroquímicas de redução para a purificação de gases de combustão são também discutidas.
Chen (2004)	<i>Electrochemical technologies in wastewater treatment</i>	Este trabalho revê vários processos eletroquímicos aplicados ao tratamento de água potável e águas residuais, tendo em conta a conceção e o desenvolvimento dos vários processos eletroquímicos.
Martínez-Huitle e Ferro (2006)	<i>Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes</i>	Este artigo resume os resultados de uma extensa seleção de trabalhos relacionados com a oxidação eletroquímica. Ambas as abordagens, a direta e indireta, são consideradas, e é referido o papel dos materiais de elétrodo, juntamente com a de outros parâmetros experimentais, tais como a densidade de corrente e a eficiência de corrente. Considerações económicas e a comparação com outros processos de tratamento também são temas abordados.
Anglada <i>et al.</i> (2009)	<i>Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications</i>	Este artigo fornece aspetos fundamentais do processo de oxidação eletroquímica abrangendo os seus mecanismos, configuração da célula, condições de operação, determinação da eficiência do processo, vantagens e desvantagens, algumas aplicações e o modo de <i>scale-up</i> do processo.
Panizza e Cerisola (2009)	<i>Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants</i>	Esta revisão incide sobre os progressos da literatura sobre os processos anódicos diretos e mediados para a oxidação de poluentes orgânicos.
Martínez-huitle e Andrade (2011)	<i>Electrocatalysis in wastewater treatment: recent mechanism advances</i>	Este trabalho apresenta uma revisão crítica sobre os princípios e os recentes avanços no mecanismo de eletrocatalise no tratamento de águas residuais, dando principal ênfase ao material do elétrodo.

Rajeshwar *et al.* (1994) reconhecem que, nas últimas décadas, o desenvolvimento das tecnologias eletroquímicas oxidativas, proporcionou versatilidade, maior eficiência energética

e compatibilidade ambiental. Estes métodos de tratamento são utilizados para a reciclagem de substâncias nocivas bem como para a esterilização, a desinfecção, a desodorização e aplicações microbiológicas semelhantes, exigindo menor temperatura do que outros tratamentos não-eletrólise equivalentes. Por outro lado, envolve reatores compactos e equipamentos simples para controlar e operar o processo. O processo é considerado amigo do ambiente, pois o eletrólise é um reagente limpo e muito eficaz, sendo aplicado ao tratamento de uma grande variedade de contaminantes, diminuindo a produção de produtos secundários indesejados. Este documento refere novos tipos de materiais que podem ser usados como eletrodo, tais como os polímeros eletronicamente condutores, à base de carbono, cerâmica e diamantes. O uso de surfactantes é também um aspecto fundamental em muitos sistemas de eletrólise diretos ou indiretos, para a remoção de poluentes, pois são propostos como uma alternativa mais segura e de baixo custo à utilização de solventes orgânicos (tóxicos).

Uma série de processos e equipamentos eletroquímicos, que foram desenvolvidos na indústria de processos nos últimos anos para a proteção ambiental, foram apresentados e discutidos por Jüttner *et al.* (2000). Os autores referem a importância da escolha do tipo de reator eletroquímico dependendo do tratamento que se quer aplicar. No processo de eletrooxidação a transferência de massa é um dos fatores mais importantes, e com o intuito de melhorar o transporte de massa é referido que este pode ocorrer com o aumento da densidade de corrente, com eletrodos em movimento ou através da aplicação de promotores de turbulência. Outra forma de melhorar o transporte de massa, referida pelos autores, é o desenvolvimento de células com multi-eletrodos, na tentativa de acomodar grande área de eletrodo num volume pequeno de células, tal como o uso de eletrodos tridimensionais que aumentam a área específica do eletrodo. Os autores referem que alguns dos processos de oxidação eletroquímica não obtiveram sucesso, nem grande aprovação, mas outros, pelo contrário, já são comercializados. Um dos exemplos é a substituição de processos industriais que envolvem oxidação química por processos de eletrólise direta evitando o uso de espaços maiores e mais caros. Estes processos diminuem também o tempo e o consumo elevado de energia, quando comparados com os processos de separação conduzindo a um sistema ambiental mais limpo.

Chen (2004) fez uma revisão que abrange as tecnologias eletroquímicas, tais como eletrodeposição, eletrocoagulação, eletroflutuação e oxidação eletroquímica. Esta última combinada com outros métodos é adequada para o tratamento de efluentes que contêm compostos refratários de difícil degradação. Também é referenciada a influência de certos parâmetros, tais como a temperatura, o pH, o material de eletrodo e a densidade de corrente em todas as tecnologias. No que diz respeito à eletrooxidação são abordados os dois tipos de

fenómenos que ocorrem. No caso da oxidação anódica direta, esta representa uma das tecnologias mais simples na degradação dos poluentes, perante ânodos que sejam compostos por materiais estáveis e tenham elevado sobrepotencial de evolução de oxigénio do qual depende a atividade anódica. A oxidação indireta é uma tecnologia viável e adequada para o tratamento de poluentes tóxicos ou biorefratários, embora existam preocupações sobre a formação de intermediários clorados quando se usam iões de cloro ou sobre a complexidade das instalações no caso do uso de peróxido de hidrogénio ou ozono eletroquimicamente formados. O estudo de vários materiais de elétrodo demonstra que, até agora, metais nobres como o titânio, suportados com filmes de diamante dopado com boro são os que melhor desempenho têm mostrado tornando-se estes bons candidatos para aplicação à escala industrial.

A revisão efetuada por Martínez-Huitl e Ferro (2006) resume os resultados de uma enorme seleção de trabalhos relacionados com a oxidação eletroquímica. Ambas as abordagens, a direta e a indireta, foram consideradas, assim como foi discutida a importância dos materiais de elétrodo. Fizeram uma revisão acerca da utilização de diferentes materiais de ânodos bem como das respetivas eficiências de remoção, explicitando as suas vantagens e desvantagens. Os aspetos económicos sobre a aplicação, em termos reais, destes processos ainda se encontram pouco divulgados.

Anglada *et al.* (2009) referiu na sua pesquisa que os processos de eletrooxidação têm ganho interesse (oxidação direta ou indireta) devido à sua capacidade de lidar com águas residuais que contêm poluentes refratários e ainda porque este tipo de processo não envolve o transporte e armazenamento de reagentes, sendo relevante para a segurança do processo. Relativamente aos elérodos, estes devem apresentar alta estabilidade tanto física como química, alta condutividade elétrica, boa atividade catalítica, seletividade e uma baixa razão custo/vida, mas alguns destes fatores ainda não foram conseguidos. Os principais entraves da aplicação a nível industrial desta tecnologia estão ligados ao elevado custo operacional e às baixas atividade eletrocatalítica e estabilidade eletroquímica que os materiais de elérodos mais eficientes apresentam, sendo ainda questões a ultrapassar. Um aspeto importante é a integração dos processos de oxidação eletroquímica com processos biológicos convencionais, pois o efluente sofre primeiramente a oxidação eletroquímica, aumentando a biodegradabilidade dos compostos orgânicos, melhorando o desempenho do processo biológico posterior (redução do tempo de retenção e dos custos de operação). Por outro lado, se a oxidação eletroquímica é aplicada como um pós-tratamento, mineraliza completamente a matéria orgânica refratária que permanece no efluente depois da manipulação biológica que foi anteriormente aplicada. A eletrooxidação também pode ser utilizada como um pós-

16

tratamento para o processo de Fenton, oxidação eletroenzimática, bio-reator de membrana e coagulação química.

Panizza e Cerisola (2009) juntaram informações sobre os dois principais mecanismos de oxidação eletroquímica de compostos orgânicos (oxidação anódica ou indireta), também reviram alguns indicadores de desempenho usados para o progresso e avaliação da eficiência dos tratamentos eletroquímicos (eficiência de corrente, rendimento espaço-tempo, consumo de energia específico e controlo da densidade de corrente), e ainda para a comparação de reatores com diferentes geometrias. O primeiro mecanismo abordado, a reação anódica direta, deve realizar-se a um potencial elevado, com a participação de intermediários de radicais hidroxilo gerados eletroquimicamente. Neste mecanismo o tipo de materiais de ânodo é muito importante, uma vez que interferem na seletividade e eficiência do processo. Por exemplo, materiais como carbono, grafite, IrO_2 , RuO_2 e Pt, que têm baixo sobrepotencial de libertação de oxigénio, também considerados elétrodos com um comportamento “ativo”, apenas oxidam parcialmente os compostos, por sua vez materiais como SnO_2 , PbO_2 e BDD (diamante dopado com boro), que têm elevado sobrepotencial de evolução de oxigénio, podem levar à completa mineralização dos compostos orgânicos a água e dióxido de carbono (CO_2). No segundo mecanismo, dá-se a oxidação dos poluentes por eletrólise indireta, através de um mediador inorgânico que pode ser um par redox metálico ou um reagente químico (por exemplo, cloro, ozono, peróxidos). O objetivo da eletrólise indireta é prevenir o *fouling* dos elétrodos, e os problemas da limitação de transferência de massa.

Martínez-Huitle e Andrade (2011) escreveram uma revisão sobre os princípios e progressos nos mecanismos de via direta e via indireta da electrocatálise. Como o material dos elétrodos é um dos fatores mais importantes na oxidação eletroquímica, devido à sua interferência na seletividade e eficiência do processo, os autores referiram alguns materiais já estudados, enumerando algumas das suas características como o seu poder oxidante, a sua classificação anódica e a sua atividade. Estes investigadores apelam a um estudo mais aprofundado sobre os elétrodos, pois estes influenciam a menor ou maior produção dos radicais hidroxilo, bem como do oxigénio molecular e das espécies orgânicas.

2.2 Tratamento de efluentes de lagares de azeite por oxidação eletroquímica com elétrodos suportados em titânio

A eletroquímica, na década de 80, era utilizada em alguns tratamentos ambientais, tais como na purificação da água por eletrodialise, na formação de hipoclorito ou ozono, na remoção de iões metálicos tóxicos e orgânicos por eletrólise e ainda na redução de emissões

atmosféricas de SO_x e NO_x , derivados dos gases de combustão. A Tabela 2 apresenta o tratamento de eletrooxidação eletroquímica aplicado a efluentes fenólicos ou efluentes de lagares de azeite com recurso a elétrodos de titânio suportados. Nestes primeiros estudos para a decomposição de fenóis foram utilizados vários tipos de elétrodos, como *pellets* de PbO_2 , carbono vítreo, elétrodos de platina, mas foram observados alguns problemas de formação de incrustação neste tipo de elétrodos, que diminuem a eficiência do processo (Boudenne *et al.*, 1996). Uma alternativa para superar estes problemas é a utilização de elétrodos revestidos com camadas muito finas de metais nobres como Ru, Sn ou Ti com Pt devido às maiores eficiências de processo obtidas. Por outro lado, estes podem também ser aplicados como eletrocatalisadores para a eletrooxidação dos poluentes presentes em águas residuais, o que torna possível, a destruição dos poluentes orgânicos de difícil biodegradação pelos processos biológicos (Boudenne *et al.*, 1996; Israilides *et al.*, 1997; Trasatti, 2000). Os elétrodos de Ti banhados com metal precioso (Pt, Pb, Sn, Sb, Ru, Ir) foram dos primeiros a serem utilizados. Isto, porque o Ti é um material de construção que pode ser facilmente moldado em formas complexas e mais úteis, introduzindo o conceito de ativação de elétrodo, pelo qual, mesmo os materiais caros podem ser usados em pequenas quantidades. Por outro lado, este não é tão caro como certos substratos que já foram estudados, como é o caso do Ta, Nb e o W (Chen *et al.*, 2003). Estes aspetos não têm impacto direto sobre a eletrocatalise, mas esta não ocorreria sem uma distribuição adequada do material ativo do elétrodo (Trasatti, 2000; Chen *et al.*, 2003). O Ti tem também algumas propriedades importantes para ser utilizado como base de elétrodos de filme fino: boa condutividade, alta resistência mecânica e uma boa estabilidade química e eletroquímica (Tahar e Savall, 1999; Chen *et al.*, 2003).

Os elétrodos Ti/Pt foram bastante estudados na oxidação eletroquímica do fenol ou mesmo dos resíduos de lagar de azeite, com diversas condições de operação, resultando em remoções de CQO superiores a 50,0%, e boas degradações de TPh e cor, superiores a 95%. Boudenne *et al.* (1996) obteve uma remoção completa do poluente com recurso ao carbono preto (4 g/L), quando estudou a eletrooxidação do fenol com o elétrodo Ti/Pt. Israilides *et al.* (1997) conseguiu atingir, com o elétrodo Ti/Pt, uma remoção de CQO bastante elevada de 90,3%, com 2600 A/m^2 em 600 minutos de tratamento, enquanto para o mesmo tempo de reação, Belaid *et al.* (2013) obtiveram apenas 55,0%, com 350 A/m^2 . Relativamente à remoção de compostos fenólicos esta foi praticamente completa (Israilides *et al.*, 1997; Belaid *et al.*, 2006; Kotta *et al.*, 2007; Belaid *et al.*, 2013). A influência de certos parâmetros como, por exemplo, intensidade de corrente aplicada, área de elétrodo, concentração inicial de eletrólito (1 - 4 % (w/v)) e concentração fenólica do efluente inicial na remoção de CQO, de compostos aromáticos e da cor foi estudada por Belaid *et al.* (2006) e Kotta *et al.* (2007).

Belaid *et al.* (2006) referiram que a remoção de compostos fenólicos é mais rápida com elevadas intensidades de corrente, devido à taxa mais elevada de produção de radicais oxidantes, e dependendo também do fator de diluição das amostras de efluente. Por sua vez, Kotta *et al.* (2007) mencionaram que a intensidade de corrente, a salinidade e a área do ânodo não afetam significativamente os níveis de degradação dos fenóis. Para os elétrodos de Ti-Ta-Pt-Ir, as remoções máximas de CQO obtidas foram de 35,0% (9 V e 240 minutos de tratamento) (Gotsi *et al.*, 2005) e 70,8% (densidade de corrente de 3500 A/m², 16 V, tempo de tratamento de 480 minutos) (Giannis *et al.*, 2007). No estudo efetuado por Gotsi *et al.* (2005) nos primeiros 15-30 minutos de reação, já se tinha atingido uma remoção completa de compostos fenólicos e de cor, mas nem com 240 minutos de reação, a remoção de CQO ultrapassou os 35,0%. A toxicidade do efluente diminuiu durante os primeiros tempos de reação o que foi atribuído à remoção de fenóis; no entanto esta aumentou com o decorrer da reação devido à formação de subprodutos organoclorados.

Os elétrodos de titânio, revestidos com estanho e antimônio (Ti/SnO₂-Sb), foram investigados na eletrooxidação de fenol, pois alguns dos primeiros estudos demonstraram que este tipo de elétrodos oxidava uma grande variedade de compostos orgânicos com eficiências de cerca de cinco vezes superiores aos elétrodos de platina (Comninellis e Pulgarin 1993). A comparação entre estes elétrodos com os de platina foi efetuada por Comninellis e Pulgarin, (1993), que verificaram que a remoção do poluente foi de cerca de 90% para o eletrodo de Ti/SnO₂ e de cerca de 40,0% para o eletrodo de platina (Pt). Já relativamente à remoção do COT, esta foi dentro dos mesmos valores (Ti/SnO₂ – 90,0%; Pt – 38,0%) com ambos os elétrodos. Comninellis e Pulgarin, (1993) utilizaram elétrodos de Ti/SnO₂ com e sem pré-tratamento por polarização anódica. O pré-tratamento dos mesmos aumenta a taxa de oxidação do fenol, provavelmente devido à existência de regiões da superfície do eletrodo menos acessíveis que se tornam progressivamente acessíveis após o seu pré-tratamento. O elevado sobrepotencial do ânodo de Ti/SnO₂-Sb sugere que a reação de formação de radicais de oxigênio molecular provavelmente foi parada de alguma forma o que foi favorável à oxidação orgânica por radicais hidroxilo (Li *et al.*, 2005). A presença de NaCl, na degradação do fenol, não influenciou a eficiência do processo, pois a oxidação deste, a ácidos carboxílicos e CO₂, é feita pelos radicais •OH eletrogerados (Comninellis e Nerini, 1995).

Chen *et al.* (2003) para além de investigar o eletrodo Ti/SbO₅-SnO₂ também pesquisou o eletrodo Ti/BDD, verificando-se neste estudo o tempo de vida de cada um dos elétrodos, pois sabe-se que a eficiência de corrente (EC) de um processo de oxidação depende fortemente das propriedades dos elétrodos. Em geral, os ânodos devem ter elevado sobrepotencial de evolução de O₂, caso contrário, uma grande quantidade de corrente

fornecida será desperdiçada na produção de O_2 , conduzindo a uma baixa EC (Chen *et al.*, 2003). O eletrodo Ti/BDD tem um tempo de vida superior ao eletrodo Ti/SbO₅-SnO₂ em condições normais de operação, normalmente com densidades de corrente inferiores a 500 A/m². Bons eletrodos não só devem ser estáveis, mas também eficazes na oxidação de vários poluentes, como é o caso do eletrodo Ti/BDD que, relativamente ao eletrodo Ti/SbO₅-SnO₂, tem uma taxa de oxidação superior de vários compostos (Fenol, ácidos maleico e acético, *Orange II*, *reactive red HE-3B*) e é mais estável, apesar do Ti/BDD ter um gasto energético superior, o que é atribuído à dificuldade da evolução do O_2 . O sucesso do desenvolvimento de eletrodos de Ti/BDD estáveis e ativos aumenta significativamente a viabilidade da aplicação industrial da oxidação anódica no tratamento de águas residuais (Chen *et al.*, 2003). Para além do eletrodo Ti/BDD também os eletrodos Ti/PbO₂ exibem boa estabilidade química e eletroquímica e longos tempos de vida. No entanto, no caso do BDD, a despesa financeira pode representar uma séria desvantagem para o tratamento de águas residuais a escala industrial. Em contraste, os ânodos PbO₂ são utilizados principalmente na produção eletrolítica de cloratos e percloratos (Gargouri, Samet, e Abdelhedi, 2013). Tahar e Savall (1999) compararam eletrodos de chumbo com diferentes substratos (Pb, Ta, Ti/IrO₂-Ta₂O₅, Ti) na degradação do fenol, e dos seus compostos intermediários (benzoquinona, ácidos maleico e fumárico). Estes foram completamente eliminados com o ânodo Ta/PbO₂ através dos radicais hidroxilo adsorvidos nos sítios ativos do eletrodo. A taxa de consumo do fenol foi limitada pelo transporte de massa e foi favorecida por uma temperatura elevada e densidade de corrente baixa. O rendimento faradaico médio (\approx eficiência de corrente) atingiu 70,0% no início da eletrólise, a 70°C para uma densidade de corrente anódica de 1000 A/m². Estes autores também estudaram o efeito do tipo de substrato (Pb, Ti/IrO₂-Ta₂O₅, Ti e Ta) e da formulação do eletrodo sobre a estabilidade e a eficiência de depósitos de PbO₂ para a degradação de fenol. A eficiência dos eletrodos para a remoção completa de COT diminuiu de acordo com o tipo de substrato utilizado (Ta > Ti/(IrO₂-Ta₂O₅) > Pb) e o eletrodo de Ta/PbO₂ foi considerado o eletrodo mais estável. Em relação à composição do eletrodo, o ânodo PbO₂ puro foi mais eficiente para a degradação de fenol do que o Bi₂O₅-PbO₂ ou PbO₂ dopado com perclorato (Tahar e Savall, 1999). Contudo, o chumbo presente nestes eletrodos pode tornar-se perigoso pois, se este se dissolve, os seus iões são tóxicos e pode ocorrer a contaminação do efluente.

Chatzisyneon *et al.* (2009) estudaram o comportamento do ânodo Ti/IrO₂ para a oxidação eletroquímica de soluções fenólicas, normalmente encontrados nos efluentes de lagares de azeite, bem como do próprio efluente real. A oxidação eletroquímica do fenol também foi estudada, por este ser um precursor típico para a formação de muitos compostos

polifenólicos encontrados neste tipo de efluentes. A atividade do ânodo Ti/IrO₂ foi explorada através de voltametria cíclica e da eletrólise em massa (ou seja, através da quantidade de substância decomposta que é diretamente proporcional à quantidade de eletricidade que passa na solução). Nos vários estudos que já foram feitos com este eletrodo na literatura, as eficiências de processo que se encontram são ligeiramente baixas, possivelmente porque com elevados potenciais (elevadas densidades de corrente) há menor evolução de oxigênio, o que promove uma menor oxidação do fenol. O eletrodo IrO₂ é considerado como um “eletrodo ativo”, e com densidades de corrente elevadas, a reação de evolução de oxigênio compete com as reações de oxidação e alguma da energia do processo é gasta nessa reação. Este eletrodo parece adequado para a oxidação parcial dos compostos orgânicos com densidades de corrente baixas (Tahar e Savall, 1999; Papastefanakis *et al.*, 2010). As baixas eficiências podem também dever-se à sua desativação, que pode ocorrer por causa dos compostos poliméricos que se formam e se depositam na sua superfície, ocupando sítios ativos. A degradação dos compostos presentes nos resíduos de lagar de azeite aumenta com a temperatura, apresentando uma cinética de ordem zero. A eletrooxidação do efluente de lagar de azeite sob uma carga elétrica de 43 Ah/L, 80°C com 0,3 g/L de NaCl promoveu cerca de 93,0% de remoção de fenóis, 30,0% de remoção de CQO e a uma remoção completa da ecotoxicidade do efluente e da cor. O aumento da carga elétrica para 116 Ah/L aumentou a remoção de CQO para 60,0% e diminuiu a remoção de compostos fenólicos para 85,0%. Com a adição de NaCl, a remoção de fenóis e da cor foi melhorada, pois para além da oxidação anódica ocorre também a eletrólise indireta no meio de solução. Também Comninellis e Nerini (1995) obtiveram 100% de remoção de compostos fenólicos com o eletrodo Ti/IrO₂, na presença de cerca de 25 g/L de NaCl.

Ti/RuO₂ é outro ânodo dimensionalmente estável estudado por bastantes investigadores, tais como Yavuz e Koparal (2006), Un *et al.* (2008), Papastefanakis *et al.* (2010) e Britto-Costa e Ruotolo (2012). Este ânodo demonstrou ser mais eficiente no que diz respeito à degradação de matéria orgânica e conteúdo fenólico do que o Ti/IrO₂. Na literatura (Yavuz e Koparal., 2006; Papastefanakis *et al.*, 2010; Britto-Costa e Ruotolo, 2012) obtiveram-se remoções de CQO superiores a 70,0% chegando em alguns casos (Un *et al.*, 2008) a 100%. Já relativamente à remoção de TPh, a remoção foi praticamente completa em todos os ensaios. Yavuz e Koparal (2006) estudaram o efeito da temperatura, do caudal, do pH inicial e da quantidade de eletrólito. No caso da temperatura, o seu aumento acelerou a decomposição eletroquímica do fenol, aumentando a sua eficiência de remoção do fenol e da CQO, assim como promovendo a diminuição do consumo de energia específico. Relativamente ao caudal, quanto menor for, maior tempo de contacto entre os eletrodos e a solução haverá. Por outro

lado, este leva a um aumento da temperatura resultando numa maior degradação do fenol e da CQO. Quanto ao pH este foi estudado para 3, 7 e 11. Os melhores resultados foram obtidos para o pH original da solução que era de pH 7. Desta forma, a remoção de fenol e CQO foi diretamente proporcional à concentração de eletrólito, à temperatura e à densidade de corrente. Como se verificou pelos testes, com o ânodo de Ti/IrO₂, este foi menos eficiente do que o ânodo de Ti/RuO₂, o que pode dever-se à formação de uma camada polimérica na sua superfície, fazendo-o desativar-se. Em contrapartida, o ânodo de Ti/RuO₂ apresentou fenómenos de corrosão após uso prolongado. Uma das formas de evitar essa corrosão é aumentar a eficiência do filme de liga metálica que está sobre o substrato, como por exemplo usar em simultâneo ligas metálicas com RuO₂, IrO₂ e SnO₂ (Papastefanakis *et al.*, 2010). Panizza e Cerisola (2006) utilizaram um ânodo com substrato de titânio revestido com liga metálica de ruténio (Ti/TiRuO₂) obtendo uma remoção de CQO próxima de 80,0%, bem como degradação completa de compostos fenólicos e da cor. Este aumento na remoção de CQO é referido como consequência da ação do cloro eletrogerado, pela oxidação dos iões cloreto, e não só devido ao tipo de liga metálica utilizada. Li *et al.* (2005), para além dos ânodos Pt, Ti/SnO₂-Sb estudou também o desempenho do ânodo Ti/RuO₂ aplicando a voltagem de 4,6 V e uma densidade de corrente de 200 A/m², e observou a degradação dos compostos fenólicos ao longo do tratamento. O elétrodo Ti/RuO₂ foi o que necessitou de um maior tempo de tratamento (36 h) para degradar completamente o conteúdo fenólico. A remoção de COT só atingiu os 40,0% para este elétrodo, mesmo após 48 h de reação. O COT residual, após remoção do fenol, sugere a formação e acumulação de compostos orgânicos intermédios, particularmente com o ânodo Ti/RuO₂. O pH alterou-se durante o processo de eletrooxidação, diminuindo de 5,3 para próximo de 3,5 no sistema tratado pelo ânodo Ti/RuO₂ e esta queda foi causada, aparentemente, pela formação de substâncias ácidas a partir da degradação de fenol.

Na Tabela 2 encontram-se os resultados mais importantes, existentes na bibliografia, sobre eletrooxidação com elétrodos de titânio suportados.

Tabela 2: Visão geral sobre os artigos relacionados com o tratamento de efluentes de lagares de azeite através da oxidação eletroquímica com elétrodos de titânio suportados.

Poluente/ Efluente	Material de Eléctrodo	Condições/Gamas de operação	Principais Conclusões	Referência
Fenol/ Resíduos de Lagares de Azeite	Ti/Pt Inclui: <ul style="list-style-type: none"> Ti-Ta-Pt-Ir 	T = 25 a 45°C; Densidade de corrente = 0 a 2600 A/m ² ; Intensidade de corrente = 0 a 200 A; [Fenol] ₀ = 5,6 a 11,4 g/L; [NaCl] = 1 a 4% (v/w); CQO ₀ = 1,5 a 178,2 g/L; Voltagem = 3,5 a 15,0 A; Taxa de caudal de circulação = 0,12 a 2232,00 L/h; Taxa de caudal de eletrólito = 15 a 3600 L/h; t = 10 a 600 min.	Para o eléctrodo Ti/Pt, as remoções máximas de CQO foram de 55 a 100%, enquanto as remoções máximas de TPh foram todas superiores a 95%. Para o eléctrodo Ti-Ta-Pt-Ir, a remoção máxima de CQO foi de 35 e 71% e de TPh foi superior a 98%, respetivamente. As condições ótimas que se utilizaram foram: -Temperaturas de operação de 25 - 42°C; -Intensidades de corrente de 9,8 - 200,0 A; -Densidades de corrente de 350 - 3500 A/m ² ; -Voltagens de 9 - 16 V; -[NaCl] de 1 - 4% (w/v); -Tempos de reação de 180 - 600 min.	Boudenne et al. (1996); Israelides et al. (1997); Gotsi et al. (2005); Belaid et al. (2006); Giannis et al. (2007); Kotta et al. (2007); Belaid et al. (2013).
Fenol/ Ácido acético, Ácido Maleico, Laranja II e Vermelho reativo HE- 3B	Ti/Sn-Sb Inclui: <ul style="list-style-type: none"> Ti/SnO₂-Sb Ti/Sb₂O₅-SnO₂ 	T = 20 a 70°C; Densidade de corrente = 100 a 3000 A/m ² ; pH = 12,2 a 2,0; [Fenol] ₀ = 0,1 a 0,9 g/L; [Na ₂ SO ₄] = 2 a 150,6 g/L [NaCl] = 1,2 a 25,1 g/L; t = 300 a 2880 min.	As remoções máximas de CQO obtidas com este tipo de eléctrodo foram entre 62 e 90%, enquanto as remoções máximas de TPh foram de cerca de 100%.As condições ótimas para as quais se atingiram estes valores foram de: -Temperaturas de operação de 25 - 70°C; -Densidades de corrente de 100 - 2000 A/m ² .	Comninellis e Pulgarin (1993); Comninellis e Nerini (1995); Chen et al. (2003); Li et al. (2005).
Fenol	Ti/BDD	T = 30°C; Densidade de corrente = 100 A/m ² ; [Na ₂ SO ₄] = 2 g/L;	A remoção de CQO obtida com este eléctrodo comparada com o eléctrodo Ti/Sb ₂ O ₅ -SnO ₂ , foi superior tendo um valor de 97%.	Chen et al. (2003).
Fenol	Ti/Pb Inclui: <ul style="list-style-type: none"> Ti/PbO₂ 	T = 70°C; Densidade de corrente = 1000 A/m ² ; pH = 2,0; t = 1200 a 9600 min.	A degradação do fenol foi inferior com este tipo de eléctrodo do que com eléctrodos com outros substratos (Pb, Ti/IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ , e Ta).	Tahar e Savall (1999).
Fenol/ Resíduos de Lagares de Azeite	Ti/Ir Inclui: <ul style="list-style-type: none"> Ti/IrO₂ Ti/(IrO₂-Ta₂O₅)/PbO₂ 	T = 20 a 80°C; Densidade de corrente = 500 a 3000 A/m ² ; pH = 2 a 12,2; [NaCl] = sem NaCl a 25,13 g/L; Carga eléctrica = 17 a 43 Ah/L; t = 1200 a 9600 min.	Para este tipo de eléctrodo as remoções máximas de CQO obtidas foram entre 60 a 100% e 95 a 100% para o TPh. As melhores remoções foram atingidas com: -Temperatura de 50 - 80°C; -Densidades de 500 - 3000 A/m ² ; -[NaCl] de 1,5 - 25,1 g/L; -pH de 2,0 - 12,2; -Com cargas eléctricas de 20 - 43 Ah/L.	Comninellis e Nerini (1995); Tahar e Savall (1999); Chatzisyseon et al. (2009).

Poluente/ Efluente	Material de Eléctrodo	Condições/Gamas de operação	Principais Conclusões	Referência
Fenol/ Resíduos de Lagares de Azeite (RLA)/ Resíduos de Refinaria de Petróleo (RRP)	Ti/Ru Inclui: <ul style="list-style-type: none"> • Ti/RuO₂ • Ti/TiRuO₂ 	T = 7 a 80°C; Densidade de corrente = 30 a 1500 A/m ² ; Intensidade de corrente = 0,12 a 5,00 A; pH = 0,76 a 11; [Fenol] ₀ = 0,05 a 0,50 g/L; [NaCl] = 1,17 a 242,20 g/L; [Na ₂ SO ₄] = 0 a 35,50 g/L; CQO ₀ = 0,30 a 1,22 g/L; t = 50 a 2880 min.	Com este tipo de eléctrodo atingiram-se remoções máximas de CQO de 71 a 100% e remoções máximas de TPH na ordem dos 95 a 100%. Os melhores resultados foram obtidos com: -Temperaturas de 25°C - 80°C; -Densidades de corrente entre os 200 - 1350 A/m ² ; -[Na ₂ SO ₄] entre 2,8 - 35,5 g/L; -[NaCl] entre 5 - 116 g/L; -E tempos de reação de 480 - 2880 minutos.	Li et al. (2005); Panizza e Cerisola (2006); Yavuz e Koparal (2006); Un et al. (2008); Papastefanakis et al. (2010); Britto-Costa e Ruotolo (2012).

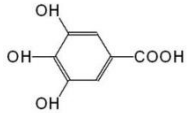
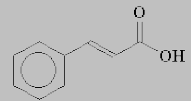
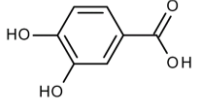
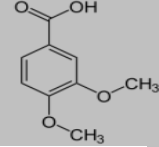
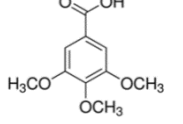
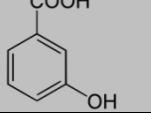
3. Procedimentos Experimentais

Neste capítulo descrevem-se os procedimentos experimentais que foram efetuados durante a investigação laboratorial, assim como as técnicas analíticas realizadas.

3.1 Preparação da solução sintética e do efluente real

Para a otimização do processo de oxidação eletroquímica criou-se um efluente simulado de lagares de azeite. A presença de compostos fenólicos na composição das águas ruças confere-lhes toxicidade impedindo assim uma aplicação eficiente de processos de tratamento biológicos. Desta forma, utilizaram-se seis ácidos fenólicos (100 mg/L de cada) tipicamente presentes nos efluentes de lagares de azeite como compostos modelo (Tabela 3).

Tabela 3: Ácidos fenólicos do efluente simulado e a estrutura química correspondente.

Ácido Gálico (<i>Fluka</i> , 98 %)	
Ácido <i>trans</i> -cinâmico (<i>Sigma-Aldrich</i> , 99 %)	
3,4-dihidroxibenzóico (<i>Alfa Aesar</i> , 97 %)	
3,4-dimetoxibenzóico (<i>Sigma-Aldrich</i> , 99 %)	
3,4,5-trimetoxibenzóico (<i>Sigma-Aldrich</i> , 99 %)	
4-hidroxibenzóico (<i>Sigma-Aldrich</i> , 99 %)	

As melhores condições de operação obtidas para a degradação da solução simulada foram igualmente aplicadas a um efluente real proveniente de uma indústria de lagares de azeite. Este efluente foi sujeito a uma filtração prévia antes de ser tratado, de modo a remover os sólidos suspensos. De facto, nas estações de tratamento os efluentes são sujeitos,

tipicamente, a um pré-tratamento para a remoção de sólidos (geralmente por coagulação/floculação) de forma a que estes não prejudiquem os sistemas de oxidação aplicados posteriormente.

3.2 Processo de eletrooxidação

No processo de eletrooxidação foram utilizados elétrodos comerciais de irídio e rutênio, ambos suportados em titânio. Em cada ensaio testaram-se dois elétrodos, um ânodo (Ti/IrO₂ ou Ti/RuO₂) e um cátodo (aço inoxidável), com uma área efetiva variando entre 33,5 e 21,1 cm². Cada um deles foi previamente lavado antes de cada reação, com uma solução de HCl diluída (5-10%) e seguida de água destilada. Os elétrodos mantiveram a mesma área imersa ao longo do tempo, assim como a mesma distância entre si (1,0 cm) com o auxílio de um flutuador com características adequadas ao tipo de reator.

A célula eletroquímica é a parte mais importante de toda a montagem experimental, pois é nela que ocorrem reações de libertação e aceitação de eletrões. O reator é um cilindro de *Perspex* magneticamente agitado (300 rpm) com parede dupla para manter a temperatura da mistura aproximadamente constante ($\approx 20^{\circ}\text{C}$) com recurso a uma cabeça de aquecimento. Este sistema tem uma tampa com dois orifícios, em que um serve para a passagem dos fios condutores de corrente elétrica e o outro para a retirada de amostras ao longo do tempo de reação. Estes fios permitem a ligação entre os elétrodos e uma fonte de alimentação (*DC HY 301*) que fornece a corrente elétrica ao processo. A esta fonte encontra-se também ligado um multímetro (*NORU NR 908-146*) que permite averiguar de forma mais rigorosa a intensidade de corrente que se está a usar (0,8; 1,0; 1,2; 2,0; 2,5 A). Ao longo do tempo foi também registada a diferença de potencial.

Para cada ensaio, tanto para o efluente simulado como para o efluente real, foram tratados 1000 mL de solução durante 180 minutos, ao longo dos quais foram sendo retiradas amostras em determinados tempos de reação para se avaliar a evolução do processo. Em cada amostra foi medida a condutividade através do medidor *HANNA instruments HI 2550*. Após esta medição, as amostras eram centrifugadas com o objetivo de separar a fase sólida da fase aquosa, a 3500 rpm (*Nahita 2655*). Seguidamente, o pH foi avaliado utilizando o medidor *HANNA instruments HI 2550*. Como o pH do meio reacional é um parâmetro importante a ser estudado, este foi variado entre 3, 7 e 9. Outra variável a ter em conta é a condutividade do efluente, fator essencial para a passagem de corrente elétrica. Inicialmente verificou-se que a solução-mãe tinha uma baixa condutividade com cerca de 0,14 mS/cm. Uma solução é considerada condutora de corrente elétrica a partir de 2,50 mS/cm (*Cañizares et al., 2006*).

Desta forma, foram testados diferentes eletrólitos (NaCl e Na₂SO₄) e concentrações (1,5 – 20 g/L) para promover uma maior condutividade da solução.

No caso do efluente real adicionou-se 5 g de NaCl, para se atingir a condutividade considerada ótima para o efluente simulado.

3.3 Técnicas Analíticas

De modo a se poder avaliar a evolução do tratamento ao longo do tempo foram realizadas técnicas analíticas para caracterizar o efluente, como o Conteúdo Fenólico Total (TPh), a Carência Química de Oxigênio (CQO), a Carência Bioquímica de Oxigênio (CBO₅), a Eco-toxicidade e a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC). Para o cálculo do erro/desvio foram sempre analisadas amostras em duplicado para todas as técnicas analíticas e os erros relativos máximos associados para cada uma são de 10% para o TPh, 8%, para a CQO e de 20% para a CBO₅, já para a eco-toxicidade o erro não ultrapassa os 2% (Quim. Nova, Vol. 27, No. 5, 771-780, 2004).

3.3.1 Conteúdo Fenólico Total (TPh)

O conteúdo fenólico total foi determinado com recurso ao método *Folin-Ciocalteu* utilizando o ácido gálico como padrão. Uma curva de calibração com diferentes concentrações deste reagente foi construída, e assim cada absorvância lida corresponde a um valor de concentração fenólica total expressa em mg/L equivalentes de ácido gálico. Numa *cuvette* introduziram-se 20 µL da amostra de efluente, 1580 µL de água destilada, 100 µL de reagente *Folin-Ciocalteu* (*Scharlau*) e 300 µL de carbonato de sódio (*Riedel-de Häen*, 99,8 %), em seguida toda a mistura foi agitada para garantir a sua homogeneidade. Uma solução-branco, com água destilada ao invés da amostra, foi também efetuada. Posteriormente, as *cuvettes* foram colocadas numa zona escura durante 120 minutos para a reação ocorrer. Após este tempo é lida a absorvância de cada amostra num espectrofotómetro (*T60 U PG instruments*) num comprimento de onda de 765 nm. (Martins, Amaral-Silva, e Quinta-Ferreira 2010).

3.3.2 Carência Química de Oxigênio (CQO)

Esta técnica determinada segundo o método 5220 D estabelecido nos *Standard Methods* (*Closed Reflux*), é fundamental para avaliar a qualidade das águas e dos efluentes, permitindo

medir indiretamente a quantidade de matéria orgânica presente na água através da quantidade de oxigênio/oxidante consumido numa amostra por ação de substâncias redutoras. Para este teste houve necessidade de se preparar uma solução de digestão de dicromato de potássio em que se secaram previamente cerca de 12 g de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) (*Panreac*, 99,5%) a 103°C durante 120 minutos, depois desse tempo pesaram-se 11,67 g e juntaram-se cerca de 800 mL de água destilada. Seguidamente adicionaram-se 100 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) (*Scharlau*, 96,0%) e 80 g de sulfato de mercúrio ($HgSO_4$) (*Panreac*, 99,0%). Deixou-se arrefecer a solução e diluiu-se até 1000 mL. Enquanto para a solução ácida adicionaram-se 9,8 g de sulfato de prata (Ag_2SO_4) (*Panreac*, 99,5%) a H_2SO_4 , deixando-se a solução em repouso durante 1 a 2 dias, após o balão volumétrico ter sido perfeito com mais H_2SO_4 até 1000 mL.

Para a aplicação da técnica, em cada tubo de cultura foi colocada 1,5 mL de solução de digestão, 3,5 mL de solução ácida e 2,5 mL de amostra de efluente. As amostras estiveram durante 120 minutos num termoreator (*WTW CR3000 instrument*) que foi pré-aquecido a 150°C, no final deste tempo, as amostras foram retiradas e arrefecidas à temperatura ambiente, lendo-se em seguida a absorvância a 605 nm num fotómetro (*WTW MP M3000*). Primeiramente, estes resultados são obtidos em termos de absorvância, a partir de uma curva de calibração obtida aplicando este método a soluções com diferentes concentrações de hidrogenoftalato de potássio (KHP), e obtém-se posteriormente a sua correspondência em valores de CQO expressa em mgO_2/L .

3.3.3 Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO₅)

A carência bioquímica de oxigénio (CBO) define-se como a quantidade de oxigénio dissolvido, OD, habitualmente expressa em mgO_2/L , que é consumida durante a oxidação biológica aeróbia da matéria orgânica e/ou inorgânica, contida na amostra, após incubação, durante cinco dias, a 20°C, em ambiente escuro. Para a realização deste teste foi seguido o método descrito nos *Standard Methods*, pelo qual se preparou uma água de diluição, composta por cloreto de ferro ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) (*Riedel-de Häen*, 99%), cloreto de cálcio ($CaCl_2$), sulfato de magnésio ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) (*José M. Vaz Pereira, S.A.*) e uma solução-tampão de fosfatos: KH_2PO_4 (*José M. Vaz Pereira, S.A.*), K_2HPO_4 (*José M. Vaz Pereira, S.A.*), NH_4Cl (*José M. Vaz Pereira, S.A.*), $Na_2HPO_4 \cdot H_2O$ (*Riedel-de Häen*). Como nesta técnica o cloro livre tem uma grande influência foi necessário retirar esse mesmo cloro livre presente nas amostras através de uma titulação com tiosulfato de potássio. A água de diluição

foi preparada com uma antecedência de 24 horas, durante as quais esteve a ser arejada de modo a ficar saturada em oxigénio. O pH das amostras foi ajustado para 7. Como inóculo utilizaram-se lamas de uma estação de tratamento biológico de lixiviado de aterro. Devem ser executados, simultaneamente, ensaios de controlo do método, utilizando uma solução-padrão de glucose e ácido glutâmico.

Num *erlenmeyer* de 300 mL foram introduzidos 300 μ L de inóculo, a água de diluição e um volume específico de amostra de efluente. O volume de amostra relativamente à solução-mãe variou entre 1 mL, 2 mL, 5 mL, 10 mL, 20 mL e 50 mL e para o efluente real os volumes utilizados foram de 0,05 mL e 0,1 mL em cada tempo, estes volumes foram escolhidos assumindo CBO igual a CQO, segundo as gamas de CBO presentes na Tabela 4.

Tabela 4: Volumes de amostra correspondentes às gamas de CBO. (Fajardo, 2012)

mL	Gama de CBO (mgO ₂ /L)
0,02	30000 – 105000
0,05	12000 – 42000
0,10	6000 – 21000
0,20	3000 – 10500
0,50	1200 – 4200
1,0	600 – 2100
2,0	300 – 1050
5,0	120 – 420
10,0	60 – 210
20,0	30 – 105
50,0	12 – 42
100,0	6 – 21
300,0	0 - 7

Antes de os *erlenmeyers* serem colocados no escuro foi medida a concentração inicial do oxigénio dissolvido [OD]_i, através de um medidor *WTW INOLab 740*, em cada amostra, no branco, bem como nas amostras de controlo. Só depois os *erlenmeyers* foram colocados no escuro, a 20°C durante 5 dias. No fim dos 5 dias foi medida novamente a concentração de oxigénio dissolvido final das amostras [OD]_f, podendo-se desta forma calcular a CBO₅ das amostras através da equação 1.

$$CBO_5 = \frac{([OD]_i - [OD]_f) - ([OD]_{bi} - [OD]_{bf})}{\frac{V_{amostra}}{V_{total}}} \quad (1)$$

Na equação 1 $[OD]_{bi}$ e $[OD]_{bf}$ são as concentrações inicial e final da solução-branco, respetivamente, $V_{amostra}$ é o volume de amostra de efluente e V_{total} é o volume total no *erlenmeyer*.

3.3.4 Eco-toxicidade (LUMIStox)

Para verificar a toxicidade das amostras do efluente recorreu-se a um teste de bioluminescência de acordo com um método padrão DIN/EN/ISO 11348-2 e para tal utilizou-se um medidor LUMIStox (*Dr. Lange, Germany*). Este método baseia-se na inibição da emissão de luz das bactérias luminescentes marinhas *Vibrio Fischeri*. As amostras (pH 7) foram diluídas com uma solução aquosa com 2% de NaCl. A luz produzida pelas bactérias foi medida antes e depois destas serem incubadas durante 15 minutos a 15°C com diferentes diluições das substâncias poluentes. Os valores de EC_{20} e EC_{50} , indicadores que representam os níveis de eco-toxicidade, foram tratados e fornecidos diretamente pelo equipamento. Estes valores representam a concentração de uma amostra que inibe 20% (EC_{20}) e 50% (EC_{50}) da emissão de luz das bactérias.

3.3.5 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

Relativamente à cromatografia líquida de alta eficiência utilizou-se o equipamento *Knauer, Smartline 3800* para avaliar a evolução de cada composto que constitui o efluente simulado, assim como o efluente real. Antes da técnica ser aplicada, todas as amostras foram passadas para pH 3, sendo cada uma injetada automaticamente com um volume de 20 µL. A fase móvel foi preparada com 20% de metanol (*Carlo ERBA reagentes group*) em água ligeiramente acidificada com ácido fosfórico sendo bombeada utilizando o sistema *Knauer WellChrom K-1001*, a uma taxa de fluxo de 1 mL/min através de uma coluna *C18* a 85°C. A deteção foi realizada a 280 nm com um detetor-UV (*Knauer*).

Para se determinar o tempo de retenção de cada composto foram preparadas soluções com concentração conhecida de cada um dos compostos em separado. Em seguida, foram injetadas soluções com diferentes concentrações de solução-mãe para se obterem curvas de calibração e permitirem a determinação das concentrações dos vários compostos com base nas áreas dos picos observados.

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo é realizada a caracterização dos efluentes estudados nesta tese. São discutidos o efeito de alguns parâmetros chave no processo de eletrooxidação, como a intensidade de corrente, o pH inicial da solução, a área de eletrodo e a quantidade/tipo de eletrólito. Numa fase final, as condições de operação ótimas obtidas foram aplicadas ao efluente real de forma a avaliar o efeito do tratamento se fosse aplicado industrialmente.

4.1 Caracterização do efluente simulado

O efluente sintético foi preparado de acordo com a composição comum em ácidos fenólicos dos efluentes de lagares de azeite (Poerschmann, Weiner, e Baskyr 2013). As principais características da mistura estão resumidas na Tabela 5 (Rodrigues, 2014).

Tabela 5: Características do efluente sintético.

Parâmetro	Solução-mãe
pH	3,2±0,3
Condutividade (mS/cm)	0,14 ± 0,01
TPh (mgAG/L)	323 ± 7
CQO (mgO ₂ /L)	1118 ± 41
CBO5 (mgO ₂ /L)	372±20
CBO5/CQO	0,33
EC20 (%)	10 ± 2
EC50 (%)	36 ± 2

Pela Tabela 5 verifica-se que a solução-mãe tem um caráter ácido (3,2), devido a ser constituída unicamente por ácidos fenólicos. Esta solução possui baixa condutividade (0,14 mS/cm), pois uma solução é considerada condutora de corrente elétrica quando este parâmetro toma valores superiores a 2,5 mS/cm (Cañizares *et al.*, 2006). O conteúdo fenólico, dado pelo valor de TPh (323 mgAG/L), é uma característica importante a reduzir com o tratamento aplicado, assim como a quantidade de matéria orgânica traduzida nos valores de carência química de oxigénio (CQO), 1118 mgO₂/L, bem como carência bioquímica de oxigénio (CBO5), 372 mgO₂/L. De acordo com esta Tabela os valores de CQO e CBO5 são muito elevados estando afastados dos valores limite de emissão estabelecidos no Decreto-Lei Português 236/98 de 1 de Agosto, que são 150 mgO₂/L e 40 mgO₂/L, respetivamente. Daí

admir a necessidade do tratamento de efluentes para que estes possam ser encaminhados para os meios hídricos. Quando isto não é possível usando apenas uma metodologia de tratamento, é necessário a aplicação de técnicas mais eficazes capazes de diminuir a toxicidade do efluente e aumentar a sua biodegradabilidade, permitindo um pós-tratamento biológico mais fácil que acarrete menores custos possivelmente numa estação de depuração municipal. A biodegradabilidade do efluente define-se pela razão entre a CBO₅ e a CQO, e só valores acima de 0,4 (Martins *et al.*, 2010) levam a que o efluente seja considerado totalmente biodegradável, caso que não acontece com o efluente em estudo que apresenta uma razão CBO₅/CQO de 0,33. Por outro lado, a solução-mãe apresenta elevada toxicidade como se pode verificar pelos baixos valores de EC₂₀ e EC₅₀, 10% e 36%, respetivamente. De acordo com as características desta mistura, o tratamento biológico seria ineficaz, sendo necessária a aplicação de tratamentos com maior eficiência como é o caso da eletrooxidação.

4.2 Efeito da variação da densidade de corrente

Entre as variáveis que são geralmente estudadas nos processos de oxidação eletroquímica, a densidade de corrente é a mais referida, pois controla a velocidade de reação (Anglada *et al.*, 2009). Este parâmetro corresponde à razão entre a intensidade da corrente e a área anódica. Desta forma, foram aplicadas algumas alterações a estas duas variáveis para se estudar o efeito da densidade da corrente sobre a eficiência do processo de tratamento.

4.2.1 Estudo preliminar da variação da intensidade de corrente, da área de eléctrodo e da quantidade de eletrólito

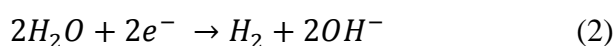
Variação da intensidade de corrente

A primeira alteração efetuada ao processo foi o aumento gradual da intensidade da corrente (0,4; 0,8; 1 A) fazendo variar a densidade de corrente entre os 120, 240 e 298 A/m², mantendo constantes as restantes condições operatórias de 1,5 g/L de NaCl, uma área efetiva de eléctrodos de 33,5 cm², uma distância entre eléctrodos de 1 cm e pH inicial de 3. As respostas do processo em termos de CQO residual, TPh residual e variação do pH encontram-se nas Figuras 2 (a), (b), (c) e 3 (a), (b), (c), de acordo com o tipo de eléctrodo utilizado, Ti/RuO₂ ou Ti/IrO₂, respetivamente.

Pela análise das Figuras 2(a) e 3(a) verificou-se que com o aumento de intensidade de corrente, a remoção de matéria orgânica foi pouco significativa, demonstrada pelos resultados

da CQO residual (CQO/CQO0), que no mínimo atingiu os 72% para uma intensidade de corrente de 1,0 A no caso do eletrodo Ti/RuO₂, enquanto para o eletrodo Ti/IrO₂ a CQO residual rondou os 87,9% para a mesma intensidade de corrente. A intensidade de corrente influencia a remoção eletroquímica da CQO pois é diretamente proporcional à densidade de corrente e esta é importante pois é a driving-force na migração da carga elétrica, ou seja quanto maior a densidade de corrente mais carga passa na solução. Como a reação ocorre na presença de NaCl, o aumento da intensidade de corrente faz aumentar a quantidade de cloro ativo que degrada a matéria orgânica. Este comportamento é característico dos sistemas eletroquímicos, em que tanto a reação de oxidação direta como a mediada desempenham um papel importante (Un *et al.*, 2008).

No que respeita à degradação dos compostos fenólicos ao longo da reação de eletrooxidação, a sua remoção foi melhor. Segundo as Figuras 2(b) e 3(b) que mostram o TPh residual (TPh/TPh0) para os dois eletrodos com as diferentes intensidades de corrente utilizadas, verifica-se que com o eletrodo Ti/RuO₂, o processo foi eficiente com 1,0 A de intensidade obtendo-se um TPh residual aproximado de 20% enquanto que com o eletrodo Ti/IrO₂ ficou em 50%, tal como se pode observar mais abaixo. A alteração da intensidade de corrente teve interferência no pH da solução ao longo da reação no caso do eletrodo Ti/RuO₂, Figura 2(c). Para a intensidade de 0,8 A houve um pico que se aproximou de pH 8, terminando o tratamento com pH 7,3. Enquanto para 0,4 A, o pH manteve-se sempre constante no valor de 3 e para 1,0 A o pH aumentou de 3 para 6. Este aumento do pH com o eletrodo Ti/RuO₂ pode ser devido à maior degradação dos ácidos fenólicos presentes na solução o que faz diminuir o teor ácido da mesma e devido à eletrólise das moléculas de água no cátodo que leva à formação de iões hidróxido (reação de evolução de hidrogénio), reação (2), além de que pode ocorrer a transformação dos ácidos carboxílicos em dióxido de carbono o que leva a uma menor produção global de protões (Körbahti e Tanyolaç, 2003; Li *et al.*, 2005; Bashir *et al.*, 2009; Souza e Ruotolo, 2013). Relativamente ao eletrodo Ti/IrO₂, o pH foi praticamente constante ao longo de toda a reação para todas as intensidades aplicadas (pH ≈ 3), Figura 3(c). O efluente tratado, em termos de pH, encontra-se dentro dos limites legais no que diz respeito à descarga de águas residuais em meios hídricos, segundo o Decreto-Lei 236/98 de 1 de Agosto.



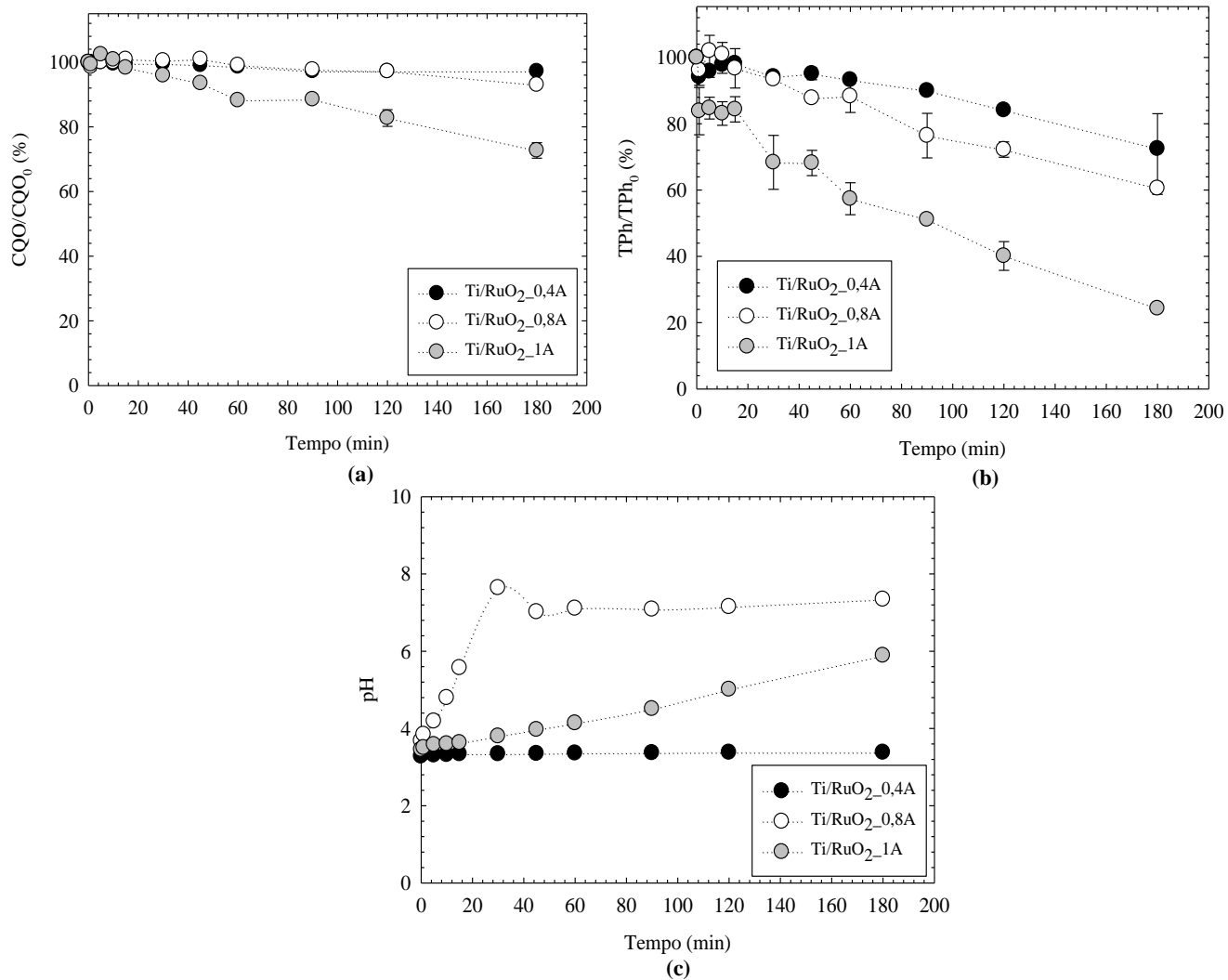


Figura 2: Intensidade da corrente (a) na CQO residual, (b) no TPh residual e (c) no pH da solução, para o eletrodo Ti/RuO₂. (Condições de operação: 33,53 cm²; pH 3; 1,5 g/L de NaCl).

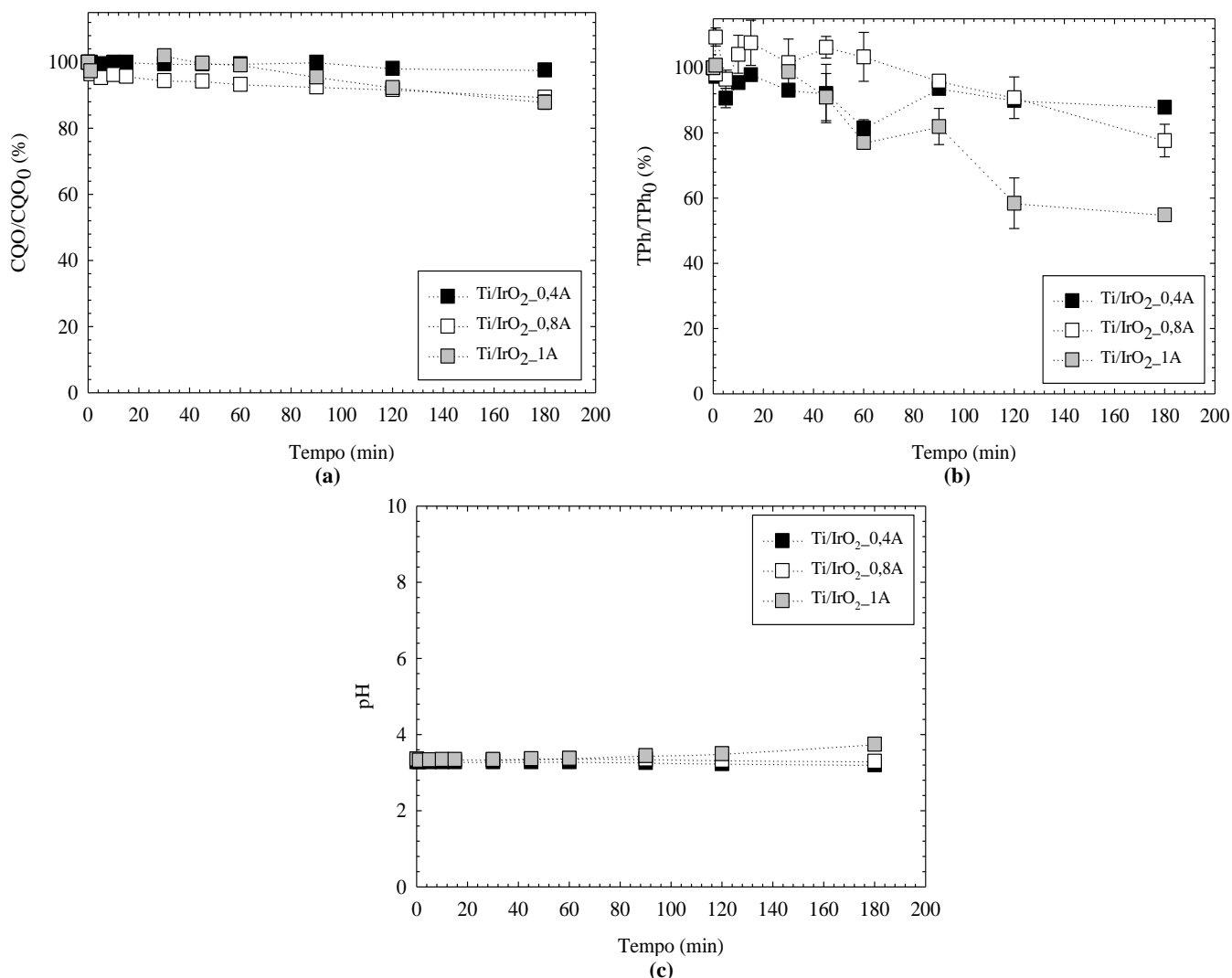


Figura 3: Intensidade da corrente na (a) CQO residual, (b) no TPh residual e (c) no pH da solução, para o eletrodo Ti/IrO₂. (Condições de operação: 33,53 cm²; pH 3; 1,5 g/L de NaCl).

Sendo assim, a intensidade da corrente escolhida para continuar as experiências foi 1,0 A (298 A/m²).

Estudo da área de eletrodo

Para além da intensidade de corrente, a área anódica é o outro fator que intervém diretamente na densidade de corrente. Uma nova experiência executada consistiu na diminuição das áreas dos eletrodos para um valor de 21,1 cm², aumentando assim a densidade de corrente para 474 A/m². As restantes condições operatórias do processo mantiveram-se constantes (intensidade da corrente = 1,0 A, 1,5 g/L de NaCl e pH 3). Os resultados obtidos para a CQO e TPh residuais, assim como para o pH após variação da área de eletrodo estão apresentados nas Figuras 4 (a), (b) e (c) e 5 (a), (b) e (c), para os eletrodos Ti/RuO₂ e Ti/IrO₂, respetivamente.

Analisando as Figuras 4(a) e 5(a) relativas à CQO residual das reações com ambos os eletrodos verificou-se que houve uma diminuição ligeira da mesma nos dois tratamentos. Com o eletrodo Ti/RuO₂ atingiu-se 68,9% e com o Ti/IrO₂ permaneceu-se com 81,5% de CQO residual. Como aconteceu com a CQO residual, o TPh residual diminuiu ligeiramente com o aumento da densidade da corrente com ambos os eletrodos. Pela análise das Figuras 4(b) e 5(b) obtiveram-se os valores de 15,2% e 44,3% de TPh residual para os eletrodos Ti/RuO₂ e Ti/IrO₂, respectivamente, para a área de 21,1 cm². O aumento da densidade da corrente influencia de forma positiva a degradação do conteúdo fenólico. No entanto, aumento da densidade de corrente, não teve qualquer efeito no pH do meio reacional com o uso dos dois tipos de eletrodos a (Figura 4(c) e Figura 5(c)), apresentando os valores finais de pH idênticos aos ensaios anteriores com área de eletrodo de 33,5 cm².

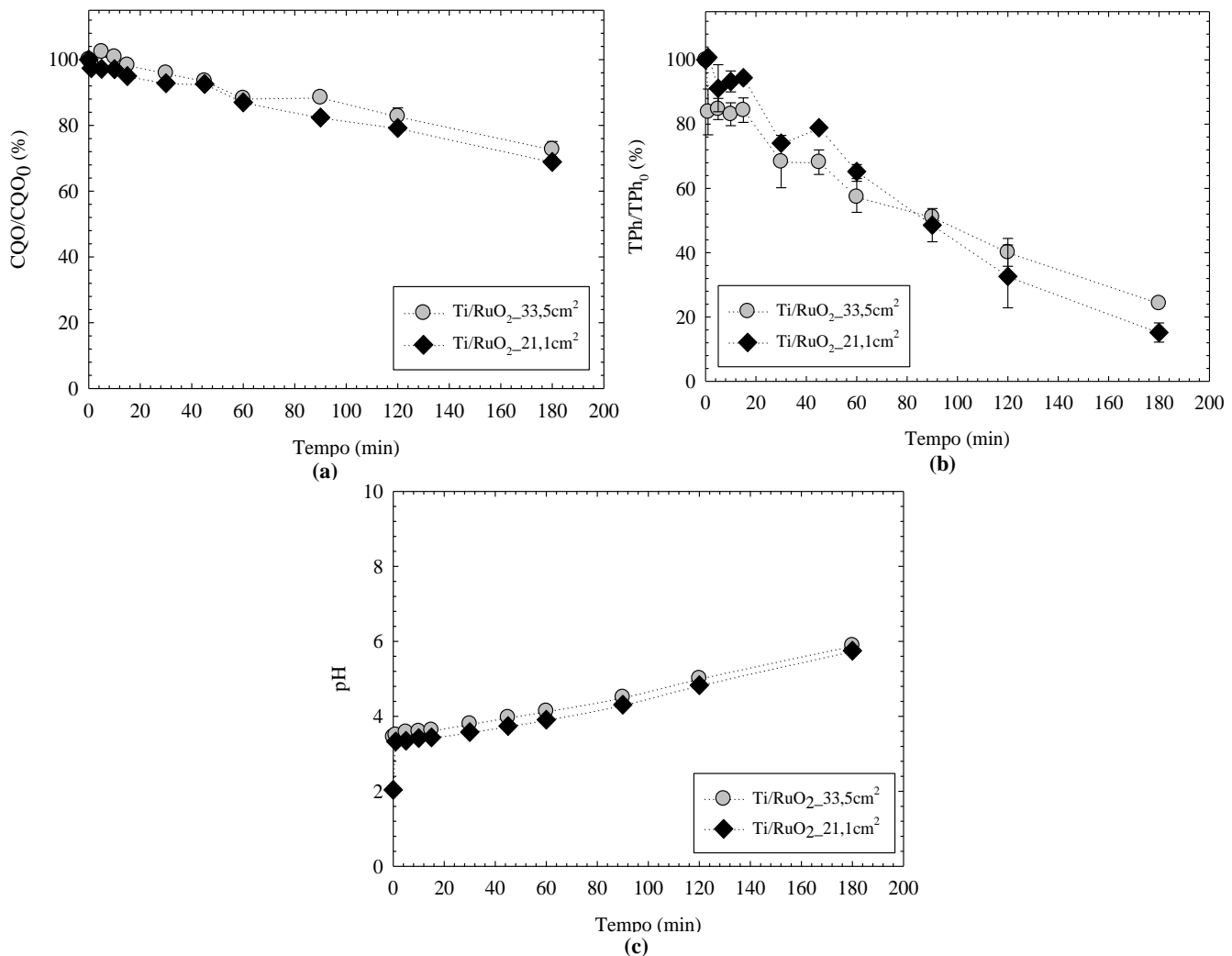


Figura 4: Área de eletrodo (a) na CQO residual, (b) no TPh residual e (c) no pH da solução, para o eletrodo Ti/RuO₂. (Condições de operação: 1 A; pH 3; 1,5 g/L de NaCl).

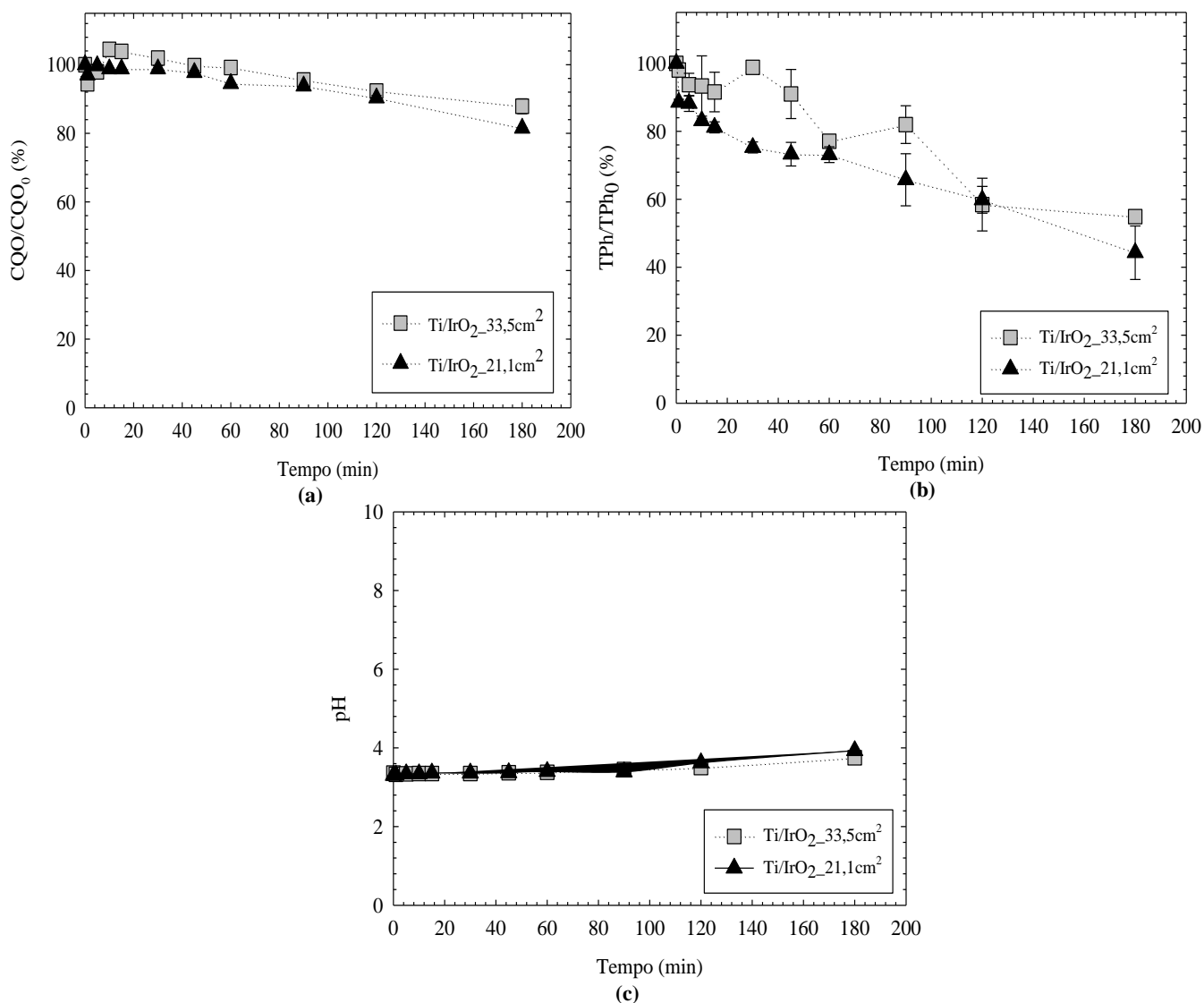


Figura 5: Área de eletrodo (a) na CQO residual, (b) no TPh residual e (c) no pH da solução, para o eletrodo Ti/IrO₂. (Condições de operação: 1 A; pH 3; 1,5 g/L de NaCl).

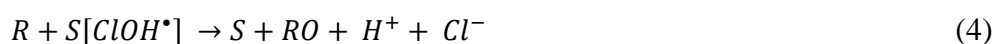
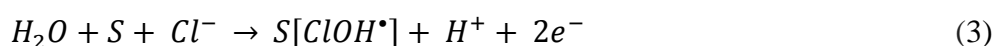
Variação da quantidade de eletrólito

Para se conseguir aumentar ainda mais a densidade de corrente verificou-se ser necessário alterar a quantidade de eletrólito aplicada de forma a diminuir a resistência do meio de forma a permitir a utilização de intensidades de corrente superiores. O cloreto de sódio (NaCl) é um dos eletrólitos mais utilizados, devido à sua completa dissociação em solução, baixo custo e às suas propriedades fortemente oxidantes resultantes da produção de cloro ativo (Un *et al.*, 2008). Sendo assim, aumentou-se a quantidade de NaCl de 1,5 g/L para 1,8 g/L, mantendo-se constantes os restantes parâmetros (intensidade de corrente = 1,0 A, área dos eletrodos = 21,1 cm² e pH = 3).

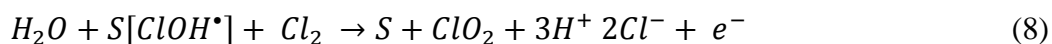
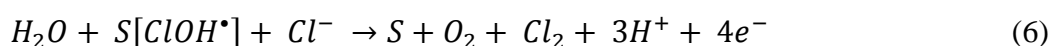
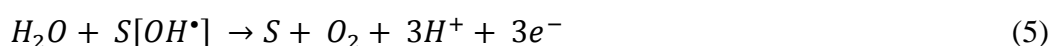
Analisando as Figuras 6(a) e 7(a), que estão relacionadas com a CQO residual das reações com os dois eletrodos, verificou-se que, com o aumento da quantidade de NaCl, a

CQO residual diminuiu em ambos os tratamentos. No caso do elétrodo Ti/RuO₂, a CQO residual ficou em 54,9%, enquanto para o elétrodo Ti/IrO₂ o valor foi superior (68%). Pela análise das Figuras 6(b) e 7(b) quando se aumentou a quantidade de NaCl para 1,8 g/L, observou-se que o TPh residual tem a mesma tendência da CQO residual, ou seja, diminui ao longo do tempo obtendo-se um valor de 6,8% para o elétrodo Ti/RuO₂ e 39,3% no caso do elétrodo Ti/IrO₂.

A introdução de mais NaCl no sistema pode favorecer a oxidação indireta que ocorre no meio do líquido reacional. O aumento da quantidade deste reagente tem um efeito positivo na degradação da matéria orgânica bem como no conteúdo fenólico, pois na sua presença podem ser formados na superfície do ânodo radicais contendo cloro e que promovem a oxidação dos compostos orgânicos, fenómeno que se encontra representado nas Equações (3) e (4).



Além do que foi referido, as reações entre os radicais e a água podem produzir, oxigénio molecular (Equação (5)), cloro livre (Equação (6)) e o ácido hipocloroso (Equação (7)) como oxidantes primários, assim como o dióxido de cloro como oxidante secundário (Equação (8)) (Israilides *et al.*, 1997; Gotsi *et al.*, 2005).



Quanto maior a quantidade de NaCl introduzida no processo, maior a quantidade de oxidantes formados. Estas substâncias são bastantes estáveis e migram em grandes quantidades para o meio reacional onde oxidam os compostos orgânicos, e em condições acídicas, o cloro livre, principalmente na forma de ácido hipocloroso, é expectável que seja o agente oxidante dominante em solução, o que explica a diminuição da CQO e TPh residual (Papastefanakis *et al.*, 2010).

Segundo a Figura 6(c), o pH aumenta ligeiramente de 3,3 para 5,9 com a utilização do eletrodo Ti/RuO₂, na presença de 1,8 g/L em NaCl. Este aumento é semelhante ao ensaio anterior onde se utilizou 1,5 g/L e pode dever-se ao aumento dos iões OH⁻ que provêm da dissociação das moléculas de água e à formação do hipoclorito que se forma através da reação da água com o Cl⁻ (reação (2) da secção 4.2.1). Para o eletrodo Ti/IrO₂, o pH aumentou ligeiramente de 3 para 4,7, Figura 7(c).

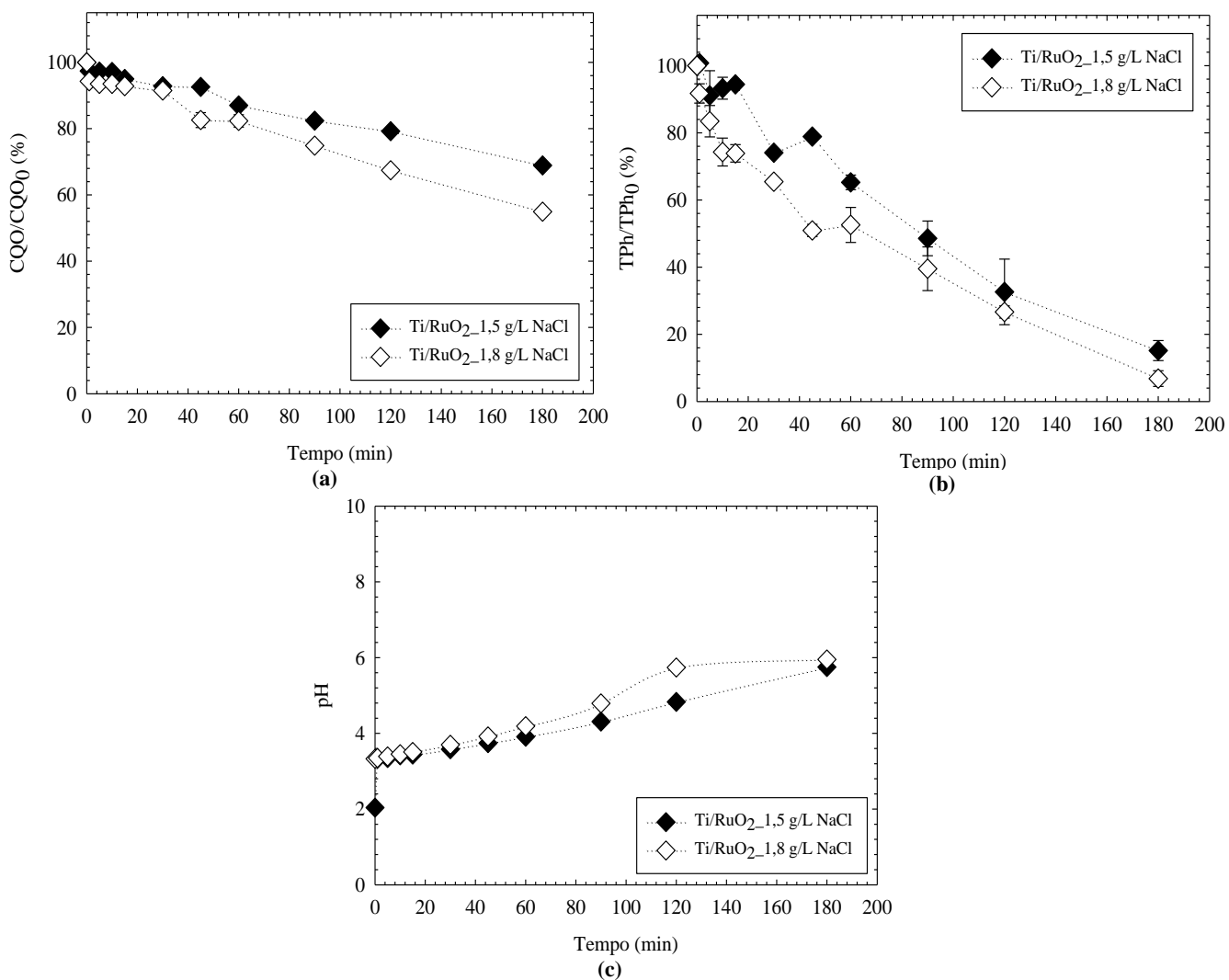


Figura 6: Quantidade de eletrólito (a) na CQO residual, (b) no TPh residual e (c) no pH da solução, com o eletrodo Ti/RuO₂. (Condições de operação: 474 A/m²; pH 3; 1,8 g/L de NaCl).

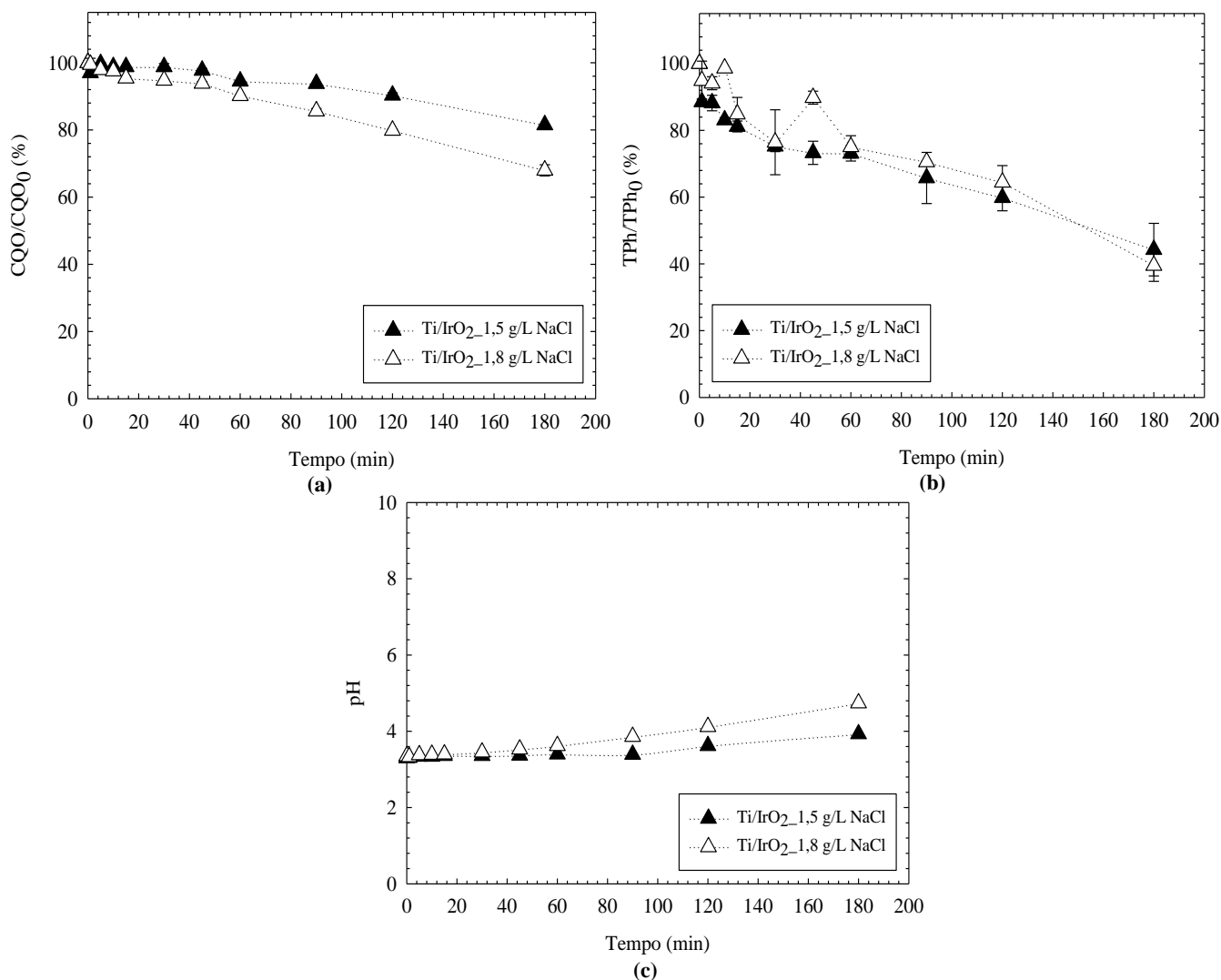


Figura 7: Quantidade de eletrólito (a) na CQO residual, (b) no TPh residual e (c) no pH da solução, com o eletrodo Ti/IrO₂. (Condições de operação: 474 A/m²; pH 3; 1,8 g/L de NaCl).

4.2.2 Estudo do efeito da intensidade de corrente

Como o aumento da densidade de corrente tem demonstrado um efeito positivo na eficiência do processo, tentou-se explorar ainda mais esta variável tendo-se estudado a variação da intensidade de corrente de 1 A para 1,2 A, obtendo-se uma densidade de corrente superior de 569 A/m². As Figuras 8 e 9 apresentam os resultados obtidos com esta alteração, para os eletrodos Ti/RuO₂ e Ti/IrO₂, respectivamente.

Através da análise das Figuras 8(a) e 9(a) verificou-se que a tendência da CQO residual é decrescente ao longo do tempo, alcançando um valor de 47,5% para o eletrodo Ti/RuO₂ e 60,3% para o eletrodo Ti/IrO₂ utilizando a intensidade 1,2 A. A mesma tendência foi demonstrada pelo TPh residual, Figuras 8(b) e 9(b), o qual continua a diminuir e a tender cada vez mais para a sua total remoção para a intensidade de corrente de 1,2 A. Tal fenômeno verifica-se, principalmente, no caso da experiência com o eletrodo Ti/RuO₂, em que se obteve

um TPh residual de 4,4%, enquanto com o elétrodo Ti/IrO₂, o TPh tende a diminuir de forma mais lenta, chegando a um valor de 26,3%. O aumento da intensidade de corrente repercutiu-se assim em melhores resultados em termos de CQO e TPh residual, pois promoveu uma maior passagem de corrente elétrica na solução e este aumento deverá ter conduzido a uma maior formação de substâncias oxidantes, entre as quais os radicais hidroxilo que ajudaram na oxidação eletroquímica dos compostos orgânicos. O pH para o tratamento com o elétrodo Ti/RuO₂ subiu de 3,4 para 6,4 e para o elétrodo Ti/IrO₂ subiu de 3,3 para 5,3 segundo as Figuras 8(c) e 9(c), respetivamente. Em ambos os ensaios, os pH's finais foram ligeiramente superiores aos das experiências aplicando uma menor intensidade, não sendo uma subida significativa. Isto pode ser devido à maior degradação de conteúdo fenólico provocado pelo aumento de intensidade de corrente usada o que fez diminuir a quantidade de ácidos. Por outro lado, a maior produção de iões OH⁻ resultante da eletrólise da água, como foi referido no estudo preliminar efetuado no ponto 4.2.1 promove um aumento do pH.

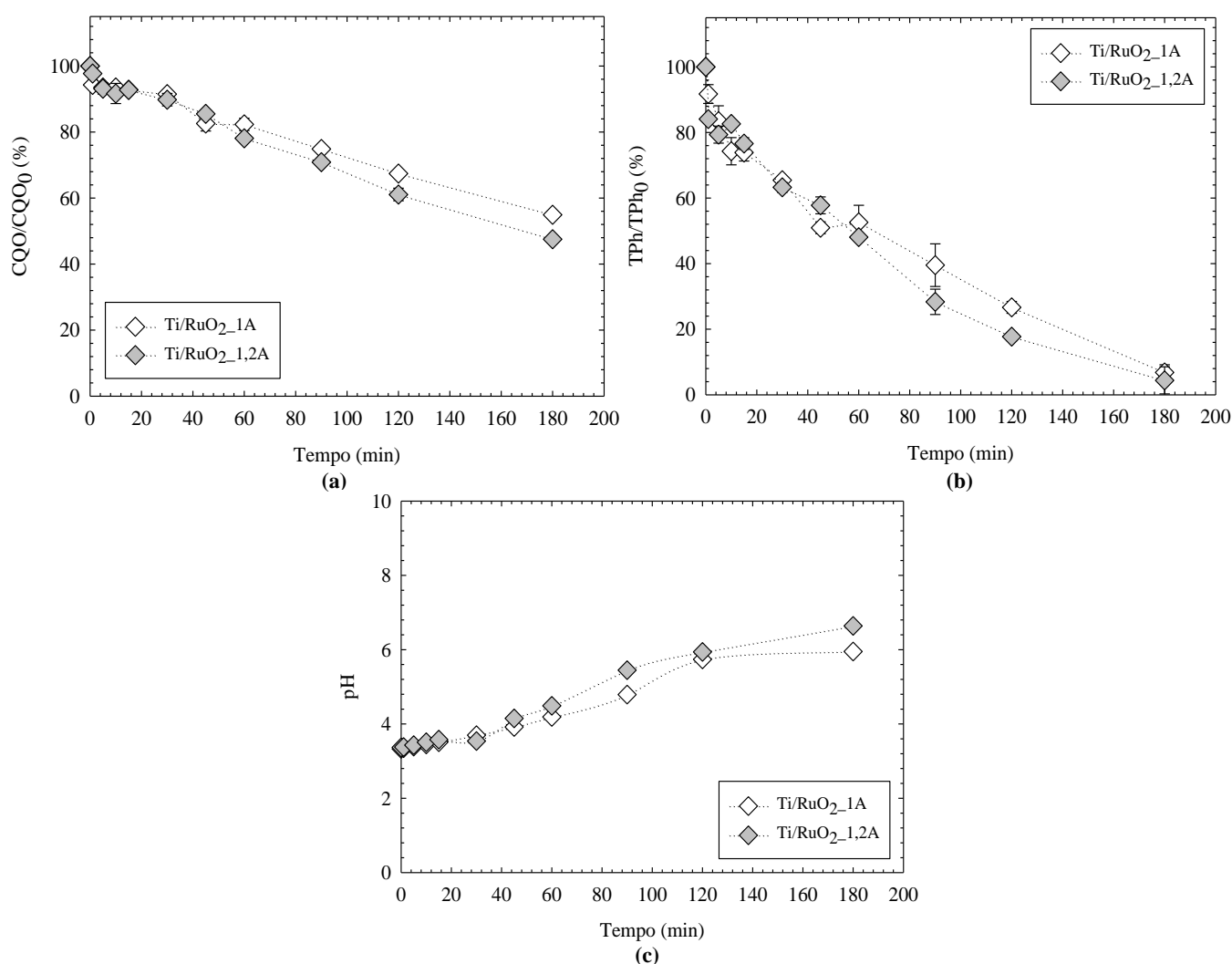


Figura 8: Intensidade da corrente (a) na CQO residual, (b) no TPh residual e (c) no pH da solução, para o elétrodo Ti/RuO₂. (Condições de operação: 569 A/m²; 1,8 g/L de NaCl, pH 3).

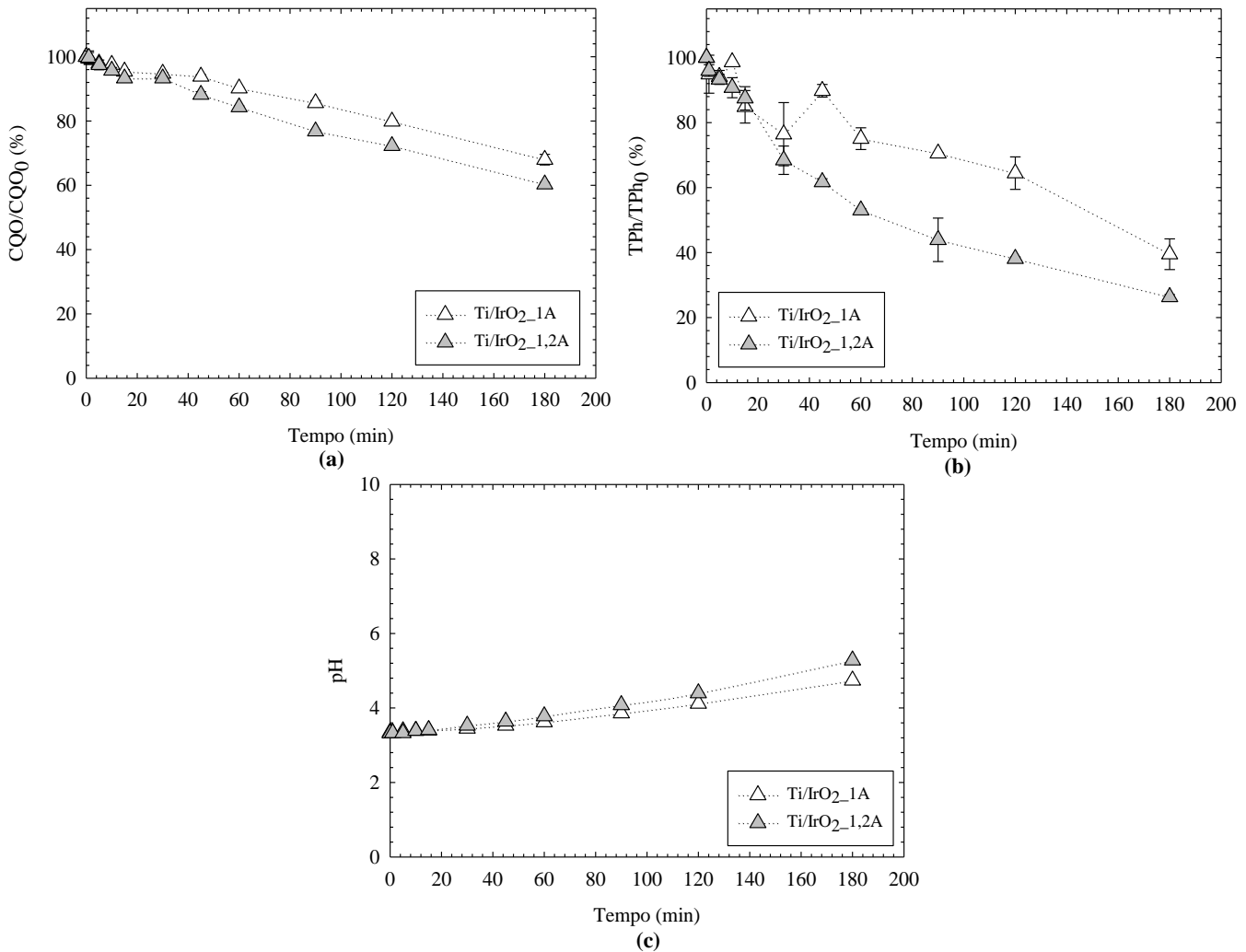
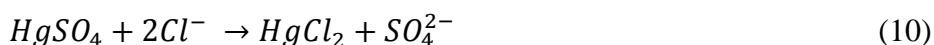
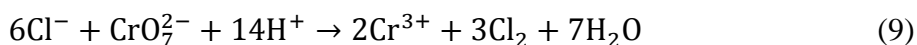


Figura 9: Intensidade da corrente (a) na CQO residual, (b) no TPh residual e (c) no pH da solução, para o eletrodo Ti/IrO₂. (Condições de operação: 569 A/m²; 1,8 g/L de NaCl, pH 3).

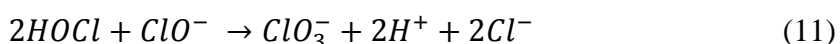
4.2.3 Impacto da concentração e tipo de eletrólito

Como o aumento da densidade de corrente pode ser promovido pelo aumento da intensidade de corrente, para além da diminuição da área de eletrodo (de notar que face ao sistema utilizado, este parâmetro não pode ser mais diminuído), adicionou-se maior quantidade de eletrólito para aumentar a condutividade da solução, permitindo assim incrementar a intensidade da corrente e, conseqüentemente, a densidade de corrente. Desta forma, testaram-se mais cinco concentrações (4 – 20 g/L) de NaCl para verificar o seu efeito na remoção da CQO e TPh, visto serem as quantidades mais utilizadas na literatura. Ao realizarem-se os ensaios teve-se em consideração que a partir de 2 g/L do ião Cl⁻, este pode interferir na medição da CQO, como referido nos *Standard Methods*. A alteração feita ao método descrito na secção 3.4.2, através da adição de maior quantidade de HgSO₄ promove a precipitação de maiores quantidades de Cl⁻ sob a forma de HgCl₂, evitando assim a sua interferência na determinação do método de CQO (Equações 9 e 10).



A cada concentração de NaCl corresponde uma concentração de Cl^- , ou seja para 1,8, 4,0, 6,0, 8,0, 10,0 e 20,0 g/L de NaCl estão a ser adicionados à solução 2,4, 3,6, 4,9, 6,1, 9,1 e 12,1 g/L de Cl^- , respetivamente. De modo a garantir que essa interferência não existia, foi realizada a análise do erro entre a medição da CQO da solução-mãe sem NaCl e da CQO da mesma mistura mas com a quantidade específica de NaCl. Verificou-se que o procedimento adotado para a medição da CQO permite eliminar a influência do cloro.

As respostas do processo de eletrooxidação, em função do tempo, relativamente à introdução de diferentes concentrações de NaCl estão apresentadas nas Figuras 10 e 11, para os elétrodos Ti/RuO₂ e Ti/IrO₂, respetivamente. Com a análise das Figuras 10(a) e 11(a) pode verificar-se que, relativamente à CQO residual, esta demonstra um comportamento um pouco inconstante para os ensaios realizados com ambos os elétrodos. Nos ensaios com o elétrodo Ti/RuO₂, até aos 60 minutos de reação, o processo progrediu dentro do esperado, em termos de CQO residual (Figura 10(a)), ou seja, esta foi diminuindo à medida que se aumentava a concentração de NaCl adicionada, devido à maior quantidade de Cl^- presente na solução, e consequentemente, maior quantidade de oxidantes formados. A partir dos 60 minutos, o ensaio com os 20 g/L de NaCl começa a diminuir a sua eficácia na remoção de CQO. O mesmo acontece com o ensaio com 10 g/L a partir dos 120 minutos. Ao fim de 180 minutos de tratamento, o ensaio com os 6 g/L de NaCl foi o que obteve uma menor CQO residual de 25,8%. Como já foi referido, a pH ácido há maior formação de HOCl, mas como se verifica pela Figura 11(c), para as concentrações mais elevadas de NaCl como 10 e 20 g/L o pH chega a 8. Nestas condições alcalinas, o cloro é predominantemente convertido em hipoclorito, OCl^- , que apesar de ser um oxidante forte, este atinge um ponto em que começa a formar-se em menor quantidade pois começa a converter-se em iões clorato (ClO_3^-), segundo a Equação (11), que têm um poder oxidante menor, o que pode levar a uma diminuição da eficiência do processo (Israilides *et al.*, 1997; Gotsi *et al.*, 2005).



Para o elétrodo Ti/IrO₂, Figura 11(a), os ensaios com os 10 e 20 g/L tiveram eficiências muito próximas até aos 60 minutos de tratamento (78,0%), no fim dos 180 minutos, o ensaio com menor CQO residual (38%), foi onde se introduziram 8 g/L de NaCl.

Quanto à degradação do conteúdo fenólico, esta vai sendo progressiva com o aumento da quantidade de NaCl e chega a zero, para ambos os elétrodos (Figuras 10(b) e 11(b)). À exceção do ensaio com 1,8 g/L de NaCl, com ambos os elétrodos, todos os ensaios chegaram a um TPh residual de zero, que corresponde a uma remoção de conteúdo fenólico de 100%, o que para o caso dos ensaios mais eficientes, ou seja, para os de 20 e 10 g/L, atingiram o zero aos 45 e 60 minutos, respetivamente no caso do elétrodo Ti/RuO₂. Para o elétrodo Ti/IrO₂, os ensaios com os 20 e 10 g/L, atingiram um TPh residual de zero aos 90 e aos 120 minutos, respetivamente. Como já foi referido na secção 4.2.1 na área do estudo preliminar do efeito do aumento da quantidade de eletrólito, com o aumento deste (NaCl), há a maior formação de oxidantes fortes, tais como o Cl₂, o HOCl e o OCl⁻, o que intensifica a oxidação indireta, aumentando a sua eficiência.

Relativamente ao pH, o valor máximo que foi atingido nas reações com ambos os elétrodos foi 8 não atingindo o valor legal limite (pH = 9), no caso do elétrodo Ti/RuO₂ (Figura 10(c)) para os ensaios com 10 e 20 g/L. Por outro lado, para o elétrodo Ti/IrO₂ (Figura 11(c)) este valor de pH foi apenas atingido para o ensaio usando 20 g/L.

Analisando, de uma forma geral, os ensaios com diferentes concentrações de NaCl, fazendo um balanço entre remoção de CQO e remoção de TPh, e tendo como objetivo futuro aumentar a intensidade da corrente, seleccionou-se a experiência com 10 g/L de NaCl, para prosseguir os ensaios seguintes. Esta seleção teve em conta que para concentrações inferiores a 10 g/L não era possível aumentar mais a intensidade de corrente.

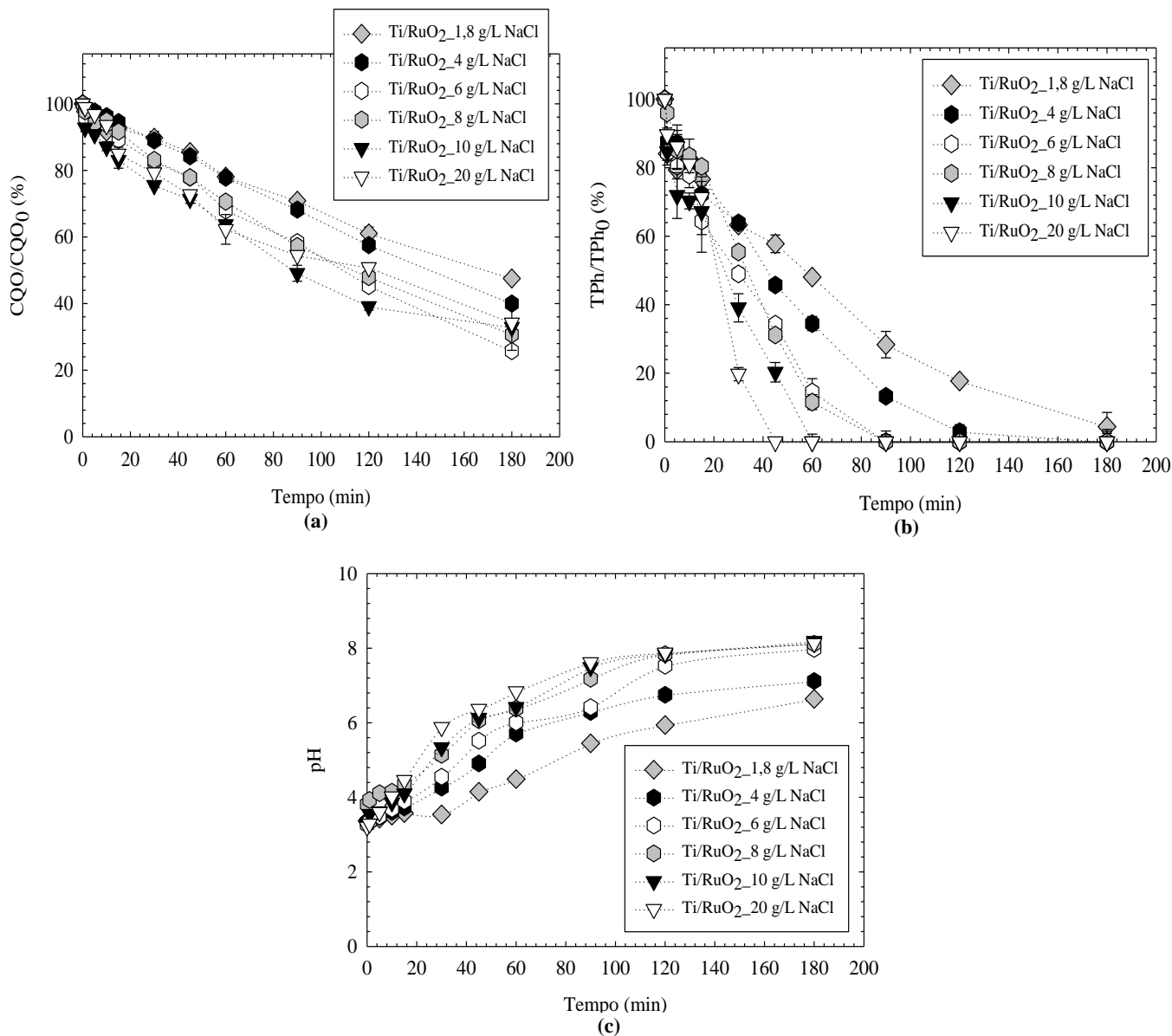


Figura 10: Quantidade de eletrólito (a) na CQO residual, (b) no TPh residual e (c) no pH da solução, para o eletrodo Ti/RuO₂. (Condições de operação: 569 A/m²; pH 3).

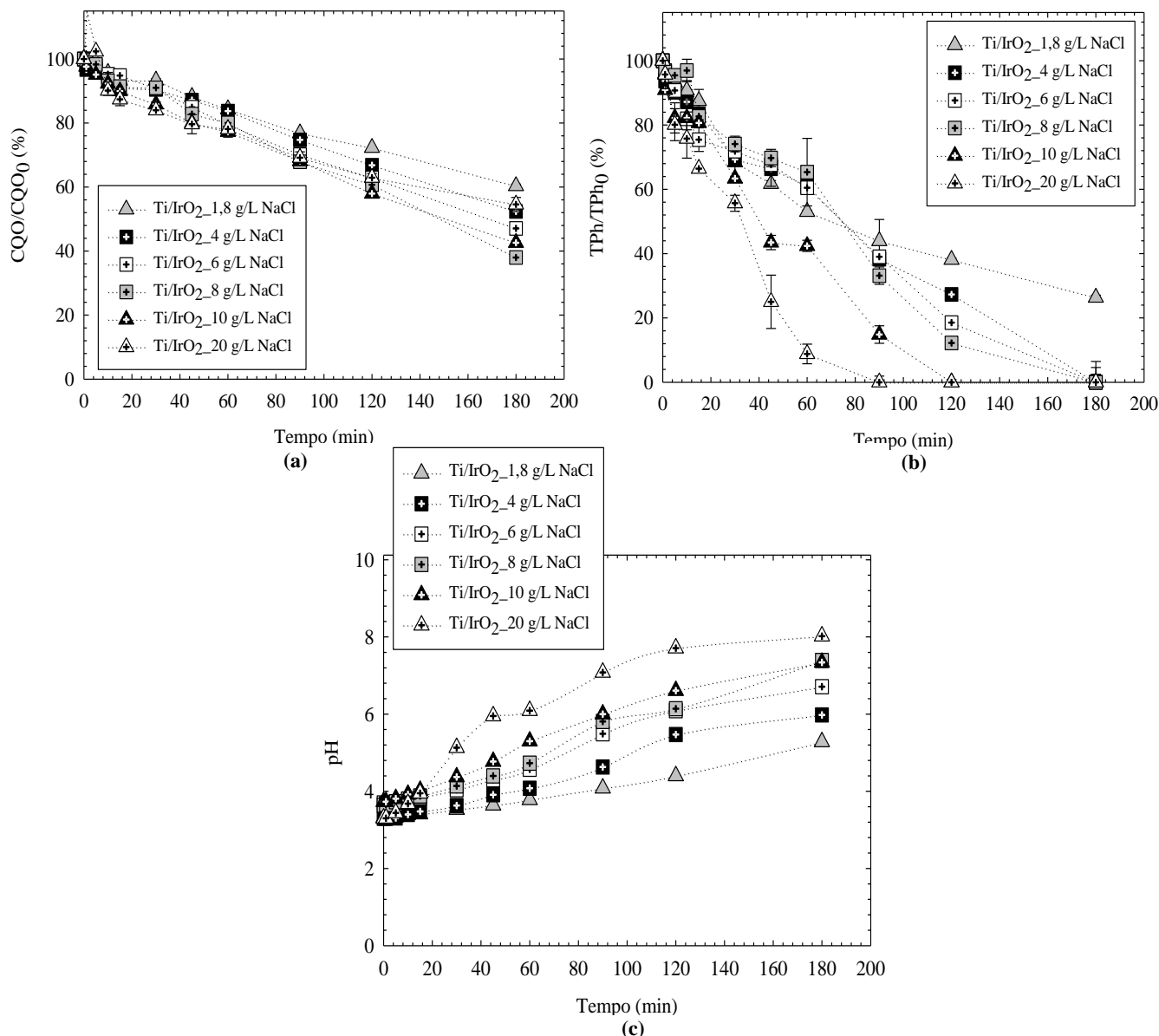


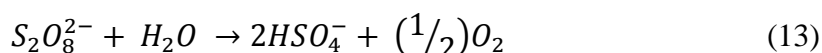
Figura 11: Quantidade de eletrólito (a) na CQO residual, (b) no TPH residual e (c) no pH da solução, para o eletrodo Ti/IrO₂. (Condições de operação: 569 A/m²; pH 3).

Na literatura, para além de se utilizar o NaCl como eletrólito utiliza-se, entre outros, o sulfato de sódio (Na₂SO₄), o qual foi empregue nesta investigação com o intuito de comparar a sua eficiência com a do NaCl, no processo de eletrooxidação. Este eletrólito foi estudado para as quantidades de 4 a 20 g/L, nas mesmas condições utilizadas para o NaCl. O ensaio com 1,8 g/L de Na₂SO₄ não foi efetuado pois com esta quantidade não se conseguiam atingir os 1,2 A de intensidade de corrente.

Como se verifica pelas Figuras 12(a) e 13(a), o tratamento do efluente, recorrendo ao uso de Na₂SO₄ como eletrólito, não foi eficaz, em termos de CQO residual, para os eletrodos Ti/RuO₂ e Ti/IrO₂, respetivamente. Com o eletrodo Ti/RuO₂ a reação com a melhor depuração foi a que utilizou 10 g/L, com 93,2% de CQO residual, enquanto com o eletrodo Ti/IrO₂, o

ótimo foi atingido para uma concentração de 6 g/L com 94,8% de CQO residual. Os resultados referentes ao TPh residual não seguiram nenhuma tendência com o aumento da quantidade de eletrólito, mas a eficiência de remoção do processo foi ligeiramente superior comparando com a CQO residual. No caso do elétrodo Ti/RuO₂ (Figura 12(b)), a experiência em que se obteve menor TPh residual (69,6%) foi a de 10 g/L de Na₂SO₄, enquanto para o elétrodo Ti/IrO₂ (Figura 13(b)), foi a experiência com 20 g/L de Na₂SO₄ com 78,8%.

Tanto a presença do eletrólito NaCl como o de Na₂SO₄ promovem a geração de espécies oxidantes. No caso da utilização de Na₂SO₄, o processo de oxidação indireta é promovido pela formação das espécies oxidantes SO₄²⁻ (Equação (12)) e S₂O₈²⁻ (Equação (13)) (peroxodissulfato). Estas espécies são consideradas oxidantes fracos, enquanto que com o uso de NaCl as espécies oxidantes produzidas são o Cl⁻/Cl₂ e estas são espécies oxidantes consideradas fortes (Martínez-Huitle e Brillas, 2009). Isto pode explicar a maior eficiência do processo de eletrooxidação envolvendo o NaCl.



Como se verificou na análise efetuada à CQO residual e ao TPh residual, o uso de Na₂SO₄ teve um efeito praticamente inibitório na degradação da matéria orgânica quando comparado com os casos em que se aplicou o NaCl. Este efeito inibitório pode estar relacionado com o aumento do lado da reação de evolução de oxigénio (baixo sobrepotencial de evolução de oxigénio), e com a formação de espécies com menor poder de oxidação, permitindo apenas uma oxidação parcial dos compostos orgânicos (Martínez-Huitle e Brillas, 2009; Martínez-Huitle e Andrade, 2011; Turro *et al.*, 2011). Panizza e Cerisola (2009) referem que os oxidantes como o S₂O₈²⁻ são mais eficazmente gerados quando se utilizam elétrodos com elevado sobrepotencial de evolução de oxigénio, e o tipo de elétrodos utilizados nesta investigação são caracterizados por um sobrepotencial de evolução de oxigénio baixo, ou seja, são elétrodos “ativos” que são normalmente seletivos daí, como já foi referido, degradam parcialmente a matéria orgânica (Li *et al.*, 2005; Martínez-Huitle e Andrade, 2011). Por sua vez, os compostos fenólicos são oxidados mais facilmente na presença dos iões cloreto, uma vez que o anel aromático pode reagir com espécies de cloro a pH's inferiores a 9, logo a utilização de NaCl é preferível à utilização de Na₂SO₄ (Souza e Ruotolo, 2013). Neste contexto, o NaCl é melhor eletrólito que o Na₂SO₄. Relativamente ao pH, com o uso de

Na₂SO₄ este não se altera ao longo da reação, mantendo-se praticamente constante com ambos os eletrodos.

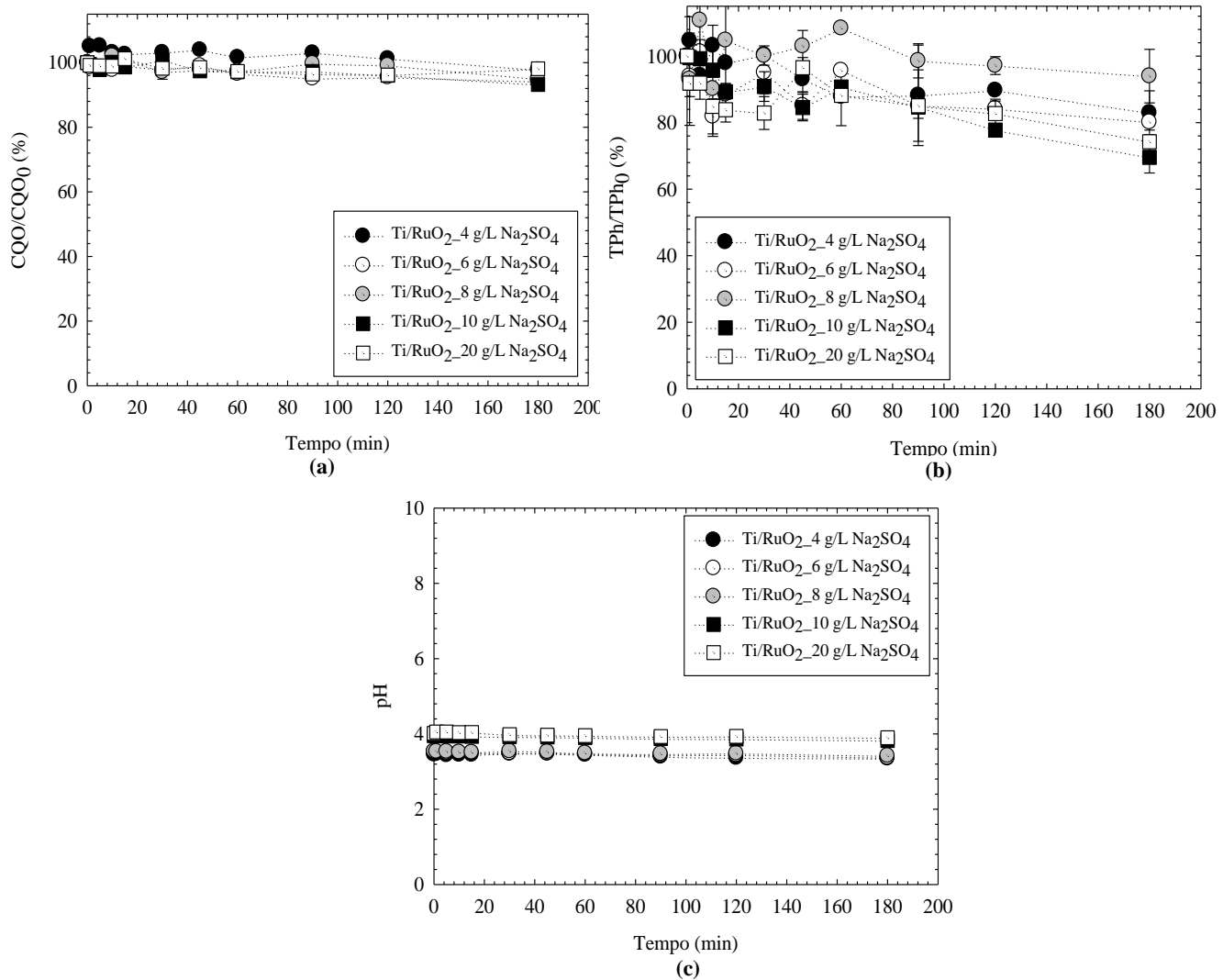


Figura 12: Tipo de eletrólito (a) na CQO residual, (b) no TPh residual e (c) no pH da solução, para o eletrodo Ti/RuO₂. (Condições de operação: 569 A/m²; pH 3).

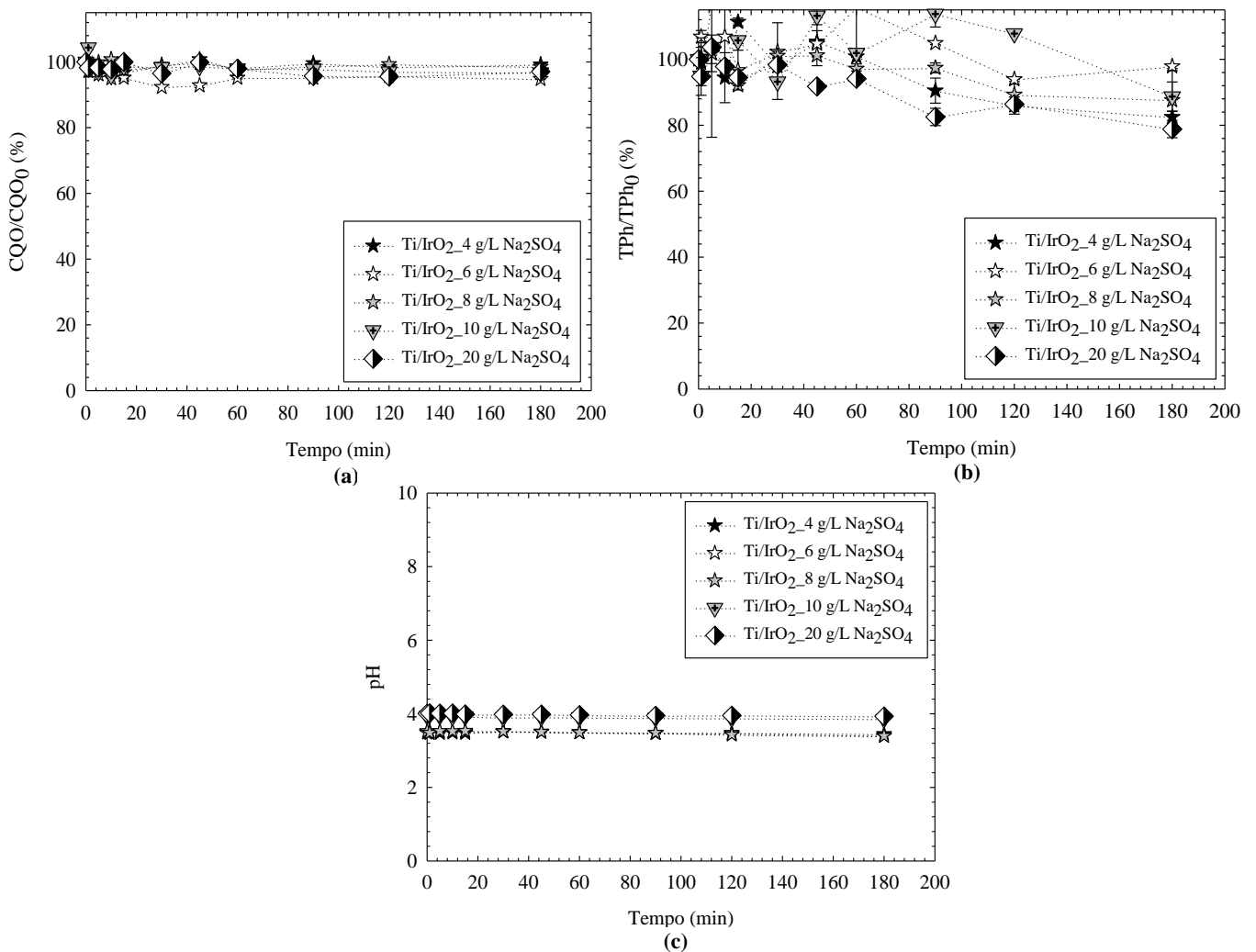


Figura 13: Tipo de eletrólito (a) na CQO residual, (b) no TPH residual e (c) no pH da solução, para o eletrodo Ti/IrO₂. (Condições de operação: 569 A/m²; pH 3).

No final da avaliação da variação da quantidade e tipo de eletrólito, são consideradas condições operatórias ótimas para avançar com os estudos subsequentes, uma intensidade de corrente de 1,2 A (densidade de corrente = 569 A/m²), pH inicial 3, área anódica igual a 21,1 cm² e 10 g/L de NaCl.

Varição da intensidade de corrente

Com uma maior concentração de eletrólito é possível aumentar a intensidade de corrente e consequentemente a densidade da corrente. Nas experiências seguintes testou-se o aumento da intensidade da corrente de 1,8 A para 2,0 e 2,5 A, o que corresponde a densidades de corrente de 569, 948 e 1185 A/m², respetivamente.

Pela observação e análise das Figuras 14(a) e 15(a), que correspondem à CQO residual para os eletrodos Ti/RuO₂ e Ti/IrO₂, respetivamente, verificou-se a diminuição da CQO residual ao longo do tempo com o aumento da intensidade de corrente, para ambos os

elétrodos. Para o eletrodo Ti/RuO₂, no caso da intensidade de corrente mais elevada, a CQO residual atingiu um valor muito próximo de 5,0%, verificando-se uma grande eficiência do processo quando comparada com a atingida para outras condições operatórias (1,2 A com 32,9% e 2,0 A com 9,9%). Já com o eletrodo Ti/IrO₂, o valor de CQO residual foi de 15,2% para a intensidade de 2,5 A, sendo também este o ensaio com maior eficiência, pois para a intensidade de 1,2 A chegou a 42,6% e para 2,0 A a 22,6%. Quanto maior a intensidade de corrente, maior a quantidade de carga elétrica que é aplicada ao processo, maior produção de oxidantes fortes, e maior e mais rápida é a degradação de matéria orgânica. Este aumento de intensidade de corrente proporcionou uma degradação mais rápida do conteúdo fenólico para ambos os eletrodos. Com a intensidade de 2,5 A, o TPh chega a zero, aos 45 minutos e aos 60 minutos, para o eletrodo Ti/RuO₂ (Figura 14(b)) e para o eletrodo Ti/IrO₂ (Figura 15(b)), respectivamente. Para as intensidades de 1,2 e 2,0 A, com os dois eletrodos, o TPh residual também chegou a zero mas ao fim de mais tempo de reação.

O pH não teve grandes alterações quando se fez variar a intensidade da corrente, onde no máximo se atingiu um pH de 8,3 e 8,5 para a intensidade de 2,5 A para os eletrodos Ti/RuO₂ e Ti/IrO₂ (Figuras 14(c) e 15(c)), respectivamente.

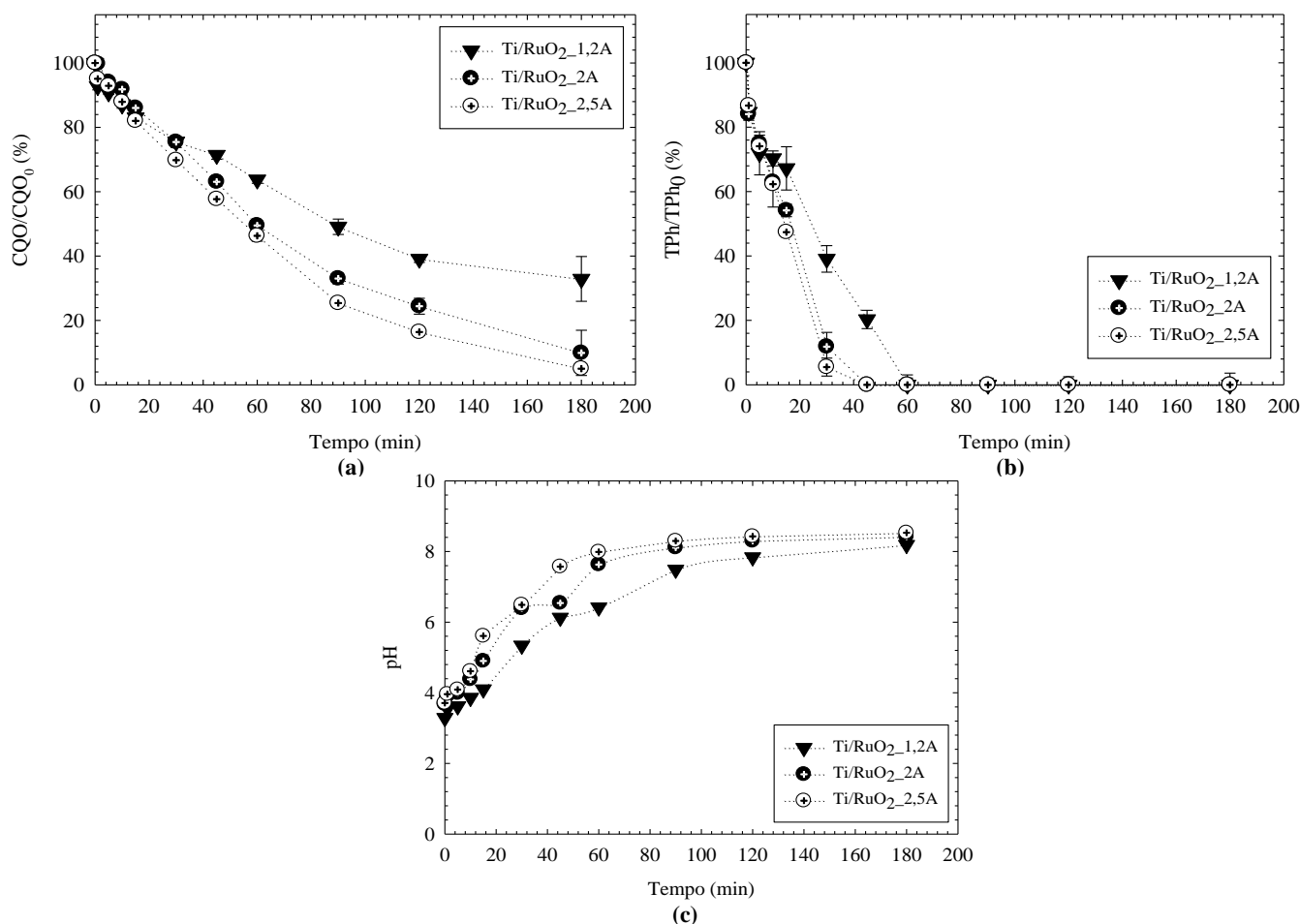


Figura 14: Intensidade de corrente (a) na CQO residual, (b) no TPh residual e (c) no pH da solução, para o eletrodo Ti/RuO₂. (Condições de operação: 21.1 cm²; 10 g/L de NaCl; pH 3).

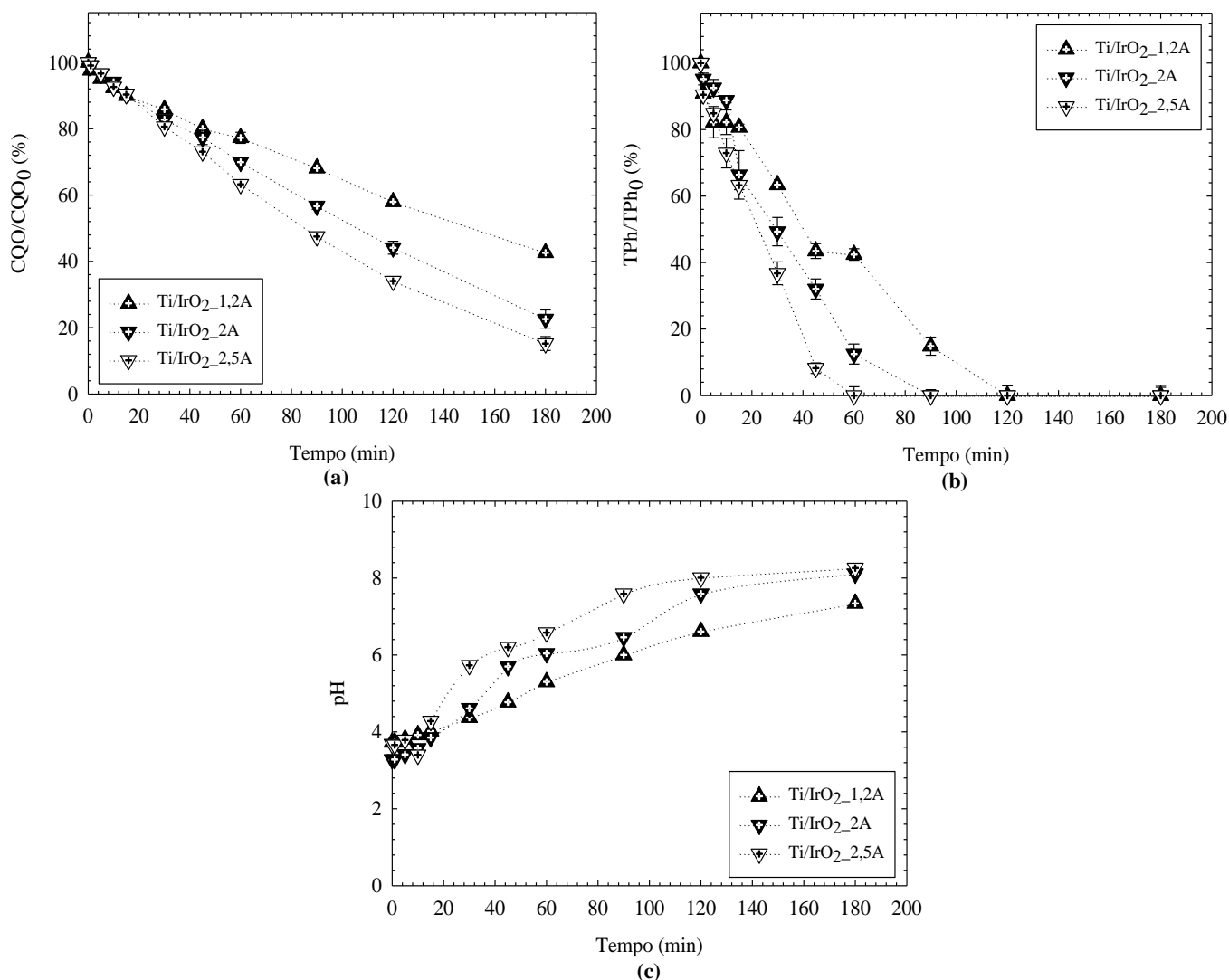


Figura 15: Intensidade de corrente (a) na CQO residual, (b) no TPh residual e (c) no pH da solução, para o eléctrodo Ti/IrO₂. (Condições de operação: 21,1 cm²; 10 g/L de NaCl; pH 3).

Assim, as condições de operação ótimas do processo após as sucessivas alterações são uma intensidade de corrente de 2,5 A (densidade de corrente de 1185 A/m²), área anódica igual a 21,1 cm², 10 g/L de NaCl e um pH inicial 3.

4.3 Efeito da variação do pH inicial da solução

Para investigar o efeito do pH inicial na eficiência de remoção de CQO e TPh, efetuaram-se ensaios ajustando o pH da solução para 7 e 9.

Como se pode observar pelas Figuras 16(a) e 17(a), a alteração do pH inicial teve alguma influência na eficiência do processo relativamente à CQO residual, no caso dos dois eléctrodos mas essa diferença foi mais acentuada no caso do eléctrodo Ti/IrO₂. No que diz respeito ao eléctrodo Ti/RuO₂, o ensaio com o pH original da solução (pH 3) foi o que obteve melhor eficiência chegando a uma CQO residual de 5,0%, seguido pelo caso em que se

utilizou pH 7, com CQO residual de 6,3%. Já o ensaio com o pH 9 teve menor eficiência, chegando a sua CQO residual a 18,2%, ao fim de 180 minutos. Para o eletrodo Ti/IrO₂, a diferença entre os três pH's foi mais evidente, uma vez que o ensaio com o pH 3 foi definitivamente o melhor com uma CQO residual de 15,2%, e os ensaios com pH 7 e pH 9 terminaram com uma CQO residual de 36,0%. Relativamente à remoção do conteúdo fenólico esta foi muito semelhante no caso do eletrodo Ti/RuO₂ entre os 3 pH's testados (Figura 16(b)), apenas se observou uma ligeira diferença na rapidez com que as diferentes experiências atingiram o zero o que ocorreu aos 30 minutos (pH 7 e 9) e aos 45 minutos (pH 3). As diferenças mais destacáveis foram no caso do eletrodo Ti/IrO₂ (Figura 17(b)) em que a degradação do conteúdo fenólico é mais rápida para o pH 3, o qual atinge o zero aos 60 minutos, e mais lenta para o pH 7 e pH 9, ambos atingem o zero aos 120 minutos. Sendo assim, a alteração do pH inicial é mais significativa no caso do eletrodo Ti/IrO₂.

O pH do efluente no qual ocorre o tratamento de eletrooxidação implica a formação de diferentes tipos de oxidantes, uma vez que, em condições ácidas há maior formação de HOCl e Cl₂ e em condições alcalinas é potenciada a formação de OCl⁻. Sendo os primeiros oxidantes ligeiramente mais fortes são, normalmente, obtidas melhores taxas de remoção em condições ácidas (Kotta *et al.*, 2007; Souza *et al.*, 2014). Giannis *et al.* (2007) e Kotta *et al.* (2007) referem que o pH não tem um efeito significativo sobre a degradação eletroquímica de compostos orgânicos sobre ânodos de titânio na gama de 3-10; neste estudo verificou-se que para o caso do eletrodo Ti/RuO₂ isso é verdade já que as diferenças foram insignificantes, mas para o eletrodo Ti/IrO₂ isso não se verificou já que o aumento do pH fez diminuir a eficiência do processo.

É interessante verificar o desenvolvimento demonstrado pelo pH das soluções ao longo da reação (Figuras 16(c) e 17(c)), já que independentemente do pH inicial da solução, a tendência do pH final destas é o pH 8 tanto no caso do eletrodo Ti/RuO₂ bem como no caso do eletrodo Ti/IrO₂. Isto torna-se interessante no ponto em que o efluente depois de tratado, seja com que pH inicial for, acaba com um pH dentro dos valores limite estabelecidos pela lei.

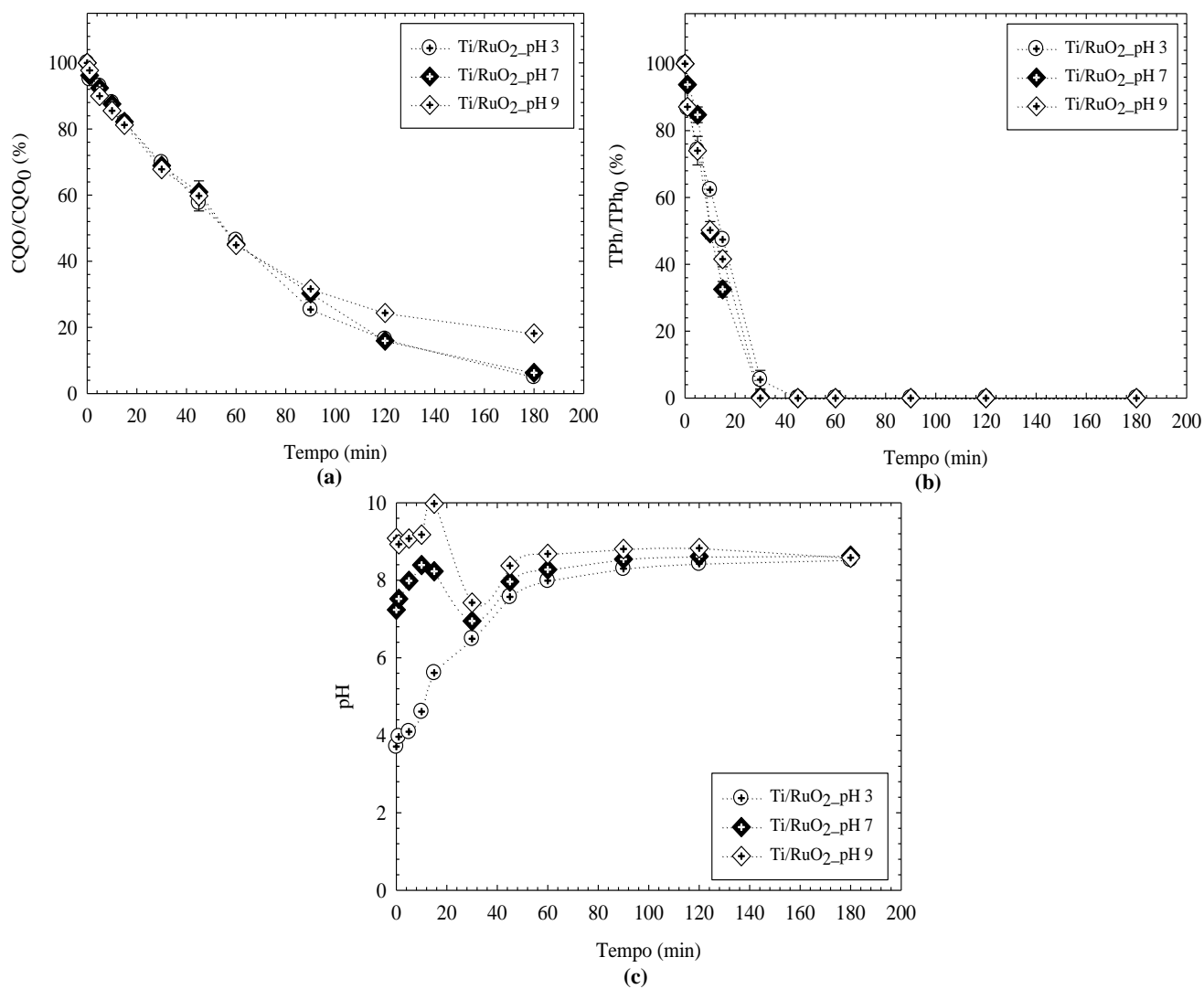


Figura 16: pH inicial (a) na CQO residual, (b) no TPh residual e (c) no pH da solução ao longo da reação, para o eletrodo Ti/RuO₂. (Condições de operação: 1185 A/m²; 10 g/L de NaCl).

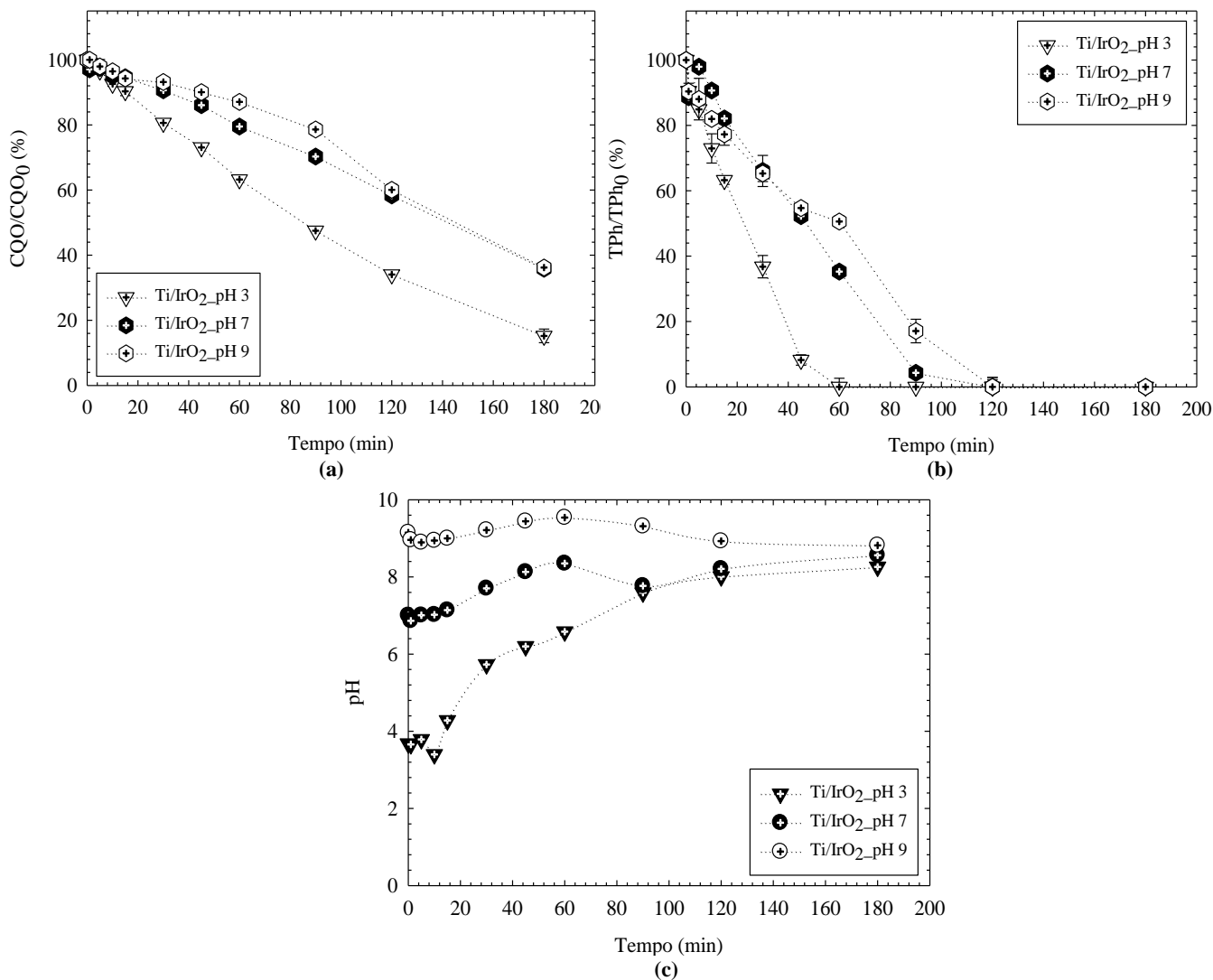


Figura 17: pH inicial (a) na CQO residual, (b) no TPh residual e (c) no pH da solução ao longo da reação, para o eletrodo Ti/IrO₂. (Condições de operação: 1185 A/m²; 10 g/L de NaCl).

Após análise dos melhores resultados obtidos com o efluente simulado concluiu-se que as condições operatórias que conduziram à melhor eficiência de remoção no processo de eletrooxidação são as seguintes: intensidade de corrente de 2,5 A (densidade de corrente de 1185 A/m²), área anódica igual a 21,1 cm², 10 g/L de NaCl e um pH inicial 3.

4.4 Estabilidade dos eletrodos

Pelas experiências efetuadas verificou-se que, as eficiências de remoção de CQO e TPh são superiores para os ensaios com o eletrodo de titânio suportado com rutênio do que com o eletrodo de titânio suportado com irídio. O óxido de rutênio (RuO₂) é um material importante na indústria uma vez que é amplamente utilizado para a geração de O₂ e Cl₂. Este material tem uma boa condutividade, boas propriedades de barreira contra a difusão do oxigênio e uma boa estabilidade à temperatura até aos 800 °C. O rutênio e o óxido de rutênio têm uma

excelente estabilidade química (Yavuz e Koparal, 2006). A atividade catalítica dos eletrodos de RuO₂ é mais elevada do que a dos eletrodos IrO₂, mas, contudo, a resistência à corrosão anódica neste último material é melhor quando comparado com o ânodo de RuO₂, pois o composto de superfície do RuO₂ até um certo potencial de superfície é totalmente insolúvel. No entanto, ultrapassado esse potencial o composto torna-se solúvel ou decompõe-se, sendo consumido e a superfície do eletrodo corrói (Trasatti, 2000). Neste trabalho o eletrodo IrO₂ demonstrou ser pouco eficiente na remoção de matéria orgânica mas, pelo contrário, mostrou um bom desempenho na remoção de conteúdo fenólico, podendo ser, por isso, uma boa escolha para um pré-tratamento deste tipo de efluentes, ricos em compostos fenólicos (Gonçalves e Correia, 2012; Papastefanakis *et al.*, 2010).

4.5 Análise da toxicidade e biodegradabilidade do efluente simulado

A utilização de bactérias bioluminescentes para avaliações de toxicidade tornou-se popular na década passada, devido aos testes serem rápidos, de fácil execução, e reprodutíveis (Amaral *et al.*, 2012). O teste da ecotoxicidade foi aplicado a amostras de efluente simulado antes e após o processo de oxidação eletroquímica, com as condições operatórias ótimas obtidas neste estudo (intensidade de corrente = 2,5 A, área anódica = 21,1 cm², 10 g/L de NaCl e pH inicial de 3). Os resultados de EC₂₀ e EC₅₀ obtidos para as amostras das reações com os dois eletrodos estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Resultados da toxicidade das amostras para o processo de eletrooxidação.

	EC ₂₀ (%)	EC ₅₀ (%)
Solução-mãe	10	36
Efluente simulado		
Ti/RuO ₂ t = 0 min com NaCl:	10	35
t = 180 min :	-----	-----
Ti/IrO ₂ t = 0 min com NaCl:	10	35
t = 180 min:	-----	-----

Os valores dos indicadores de ecotoxicidade para a amostra do tempo inicial com ambos os eletrodos são iguais, pois o efluente simulado inicial é o mesmo para os dois casos, sendo que o valor de EC₂₀ é de 10% e o valor de EC₅₀ é de 35%. Pode concluir-se que, mesmo com 10 g/L de NaCl adicionados, antes do processo de eletrooxidação a toxicidade do efluente simulado é semelhante à toxicidade do efluente simulado sem sal, logo a adição de NaCl não

aumentou significativamente a toxicidade. Os valores de EC_{20} como os valores de EC_{50} para as amostras que correspondem ao fim do processo de oxidação eletroquímica (180 minutos) não conseguiram ser medidos, o que significa que não estão incluídos dentro dos limites da série de diluições, ou seja, quando a inibição é menor que 90% e maior do que 10% (EPA, 2014). Estas análises revelam que o efluente ficou mais tóxico no final do processo de eletrooxidação, muito provavelmente devido à grande formação de compostos intermediários, como por exemplo, compostos organoclorados, que aumentam a toxicidade do efluente (Comninellis e Nerini, 1995; Gotsi *et al.*, 2005; Giannis *et al.*, 2007).

Carência bioquímica de oxigênio

A carência bioquímica de oxigênio (CBO_5) é um dos parâmetros mais utilizados para medir a biodegradabilidade das águas, uma vez que mede indiretamente a quantidade de matéria biodegradável através da quantidade de oxigênio utilizada pelos microrganismos na degradação bioquímica dos contaminantes orgânicos durante 5 dias. Antes da realização deste método removeu-se o cloro livre das amostras através de uma titulação com tiosulfato de potássio, já que a presença de cloro livre tem uma influência negativa neste método, segundo o *Standard Methods*.

Os resultados da CBO_5 para o efluente simulado estão apresentados na Tabela 7. De acordo com esta tabela verificou-se que as amostras iniciais, antes da aplicação do processo de eletrooxidação, eram consideradas biodegradáveis de acordo com a razão CBO_5/CQO que é igual ou superior a 0,4 (Martins *et al.*, 2010). Pela observação da razão CBO_5/CQO das amostras no final do processo verificou-se que este parâmetro diminuiu, ou seja, possivelmente ao longo do processo ocorreu a formação de compostos intermediários tóxicos para as bactérias que fizeram diminuir a sua atividade biológica ou até mesmo ter promovido a sua morte. De facto, a presença de cloro em solução pode ter promovido a formação de substâncias organocloradas que são conhecidas pela sua toxicidade.

Tabela 7: Resultados da CBO_5 para as amostras inicial e final do efluente sintético, para ambos os elétrodos.

Elétrodo Utilizado	Tempo (min)	CBO_5 média (mgO ₂ /L)	Desvio padrão (%)	CBO_5/CQO
Ti/RuO ₂	0	447,0	1,3	0,5
	180	49,1	20	0,3
Ti/IrO ₂	0	429,0	3,5	0,4
	180	35,7	9,16	0,3

4.6 Aplicação das melhores condições operatórias ao efluente real

As características apresentadas pelo efluente real na Tabela 8 são as esperadas para este tipo de efluente, ou seja, é um bom condutor, muito provavelmente devido à sua composição diversificada para além dos ácidos fenólicos, que neste caso, têm uma concentração de 739 mgAG/L. Apesar da sua boa condutividade adicionaram-se 5 g/L de NaCl para se utilizar a mesma condutividade com que se operou no efluente sintético, de modo a ser menos uma variável que não se conseguisse controlar. O efluente real apresenta um caráter ácido e acima de tudo uma elevada ecotoxicidade, representado pelos indicadores de ecotoxicidade EC₂₀ e EC₅₀. O valor de EC₂₀ não foi obtido na medição o que pode levar a concluir que a solução mais diluída (1:32) tem a capacidade de inibir mais que 20% das bactérias. Este efluente apresenta uma elevada quantidade de matéria orgânica traduzida no valor de CQO, 21525 mgO₂/L, encontrando-se afastado do valor limite legal de descarga do efluente nos meios hídricos (150 mgO₂/L) (Gotsi *et al.*, 2005; Hanafi *et al.*, 2010; Panizza e Cerisola, 2006; Justino *et al.*, 2012).

Tabela 8: Caracterização do efluente real.

Parâmetro	Efluente Real (Rodrigues, 2014)
pH	4 ± 2
Condutividade (mS/cm)	5,94 ± 0,03
TPh (mgAG/L)	740 ± 9
CQO (mgO ₂ /L)	22650 ± 1302
EC ₂₀ (%)	-----
EC ₅₀ (%)	4 ± 2

Avaliação da remoção de CQO e TPh do efluente real

Os ensaios com o efluente sintético foram realizados com o objetivo de otimizar as condições de operação do processo, para posteriormente serem aplicadas ao efluente real. Essas condições estão sumarizadas na Tabela 9.

Tabela 9: Condições ótimas aplicadas ao efluente real no processo de eletrooxidação.

Parâmetro	Valor
Densidade de corrente (A/m ²)	1185
Intensidade de corrente (A)	2,5
Área anódica (cm ²)	21,1
pH	3

Analisando as Figuras 18(a) e 19(a), relativas à CQO residual com o eletrodo Ti/RuO₂ e com o eletrodo Ti/IrO₂, respetivamente, verificou-se que em ambos os ensaios, a eficiência do processo foi baixa. No caso da reação com o eletrodo Ti/RuO₂, a CQO residual obtida foi de 83,8%, traduzido num valor final de CQO de 18038 mgO₂/L, enquanto para o eletrodo Ti/IrO₂, a CQO residual foi de 90,8%, o que significa um valor de CQO final de 19545 mgO₂/L. Já em termos de eficiência do processo na degradação do conteúdo fenólico foi melhor, o que se verificou pelos valores de TPh residual para o eletrodo Ti/RuO₂ e para o eletrodo Ti/IrO₂ (Figuras 18(b) e 19(b)). Um TPh residual de zero, que se traduz numa degradação completa do conteúdo fenólico, foi atingido pela reação com o efluente real realizada com o eletrodo Ti/RuO₂, aos 180 minutos. No caso da experiência com o eletrodo Ti/IrO₂ chegou-se a um TPh residual de 26,4%, resultando numa concentração final de conteúdo fenólico de 195,4 mgAG/L, o que indica que com este eletrodo a degradação do conteúdo fenólico foi mais lenta. Se o tempo de operação fosse superior possivelmente este valor seria zero. Relativamente ao pH da solução ao longo da reação verificou-se que este não sofreu variações significativas não ultrapassando o pH 3,9 para o eletrodo Ti/RuO₂ e o pH 3,6 para o eletrodo Ti/IrO₂, Figuras 18(c) e 19(c), respetivamente. Este comportamento foi muito diferente do dos ensaios realizados com o efluente simulado nos quais o pH subiu; isto pode dever-se à constituição desconhecida do efluente real que pode conter compostos que exerçam algum efeito tampão.

Os testes relativos à toxicidade das amostras do efluente real não foram efetuados pois, à partida, através da análise da CQO e do TPh final dessas amostras, é certo que estas eram muito tóxicas.

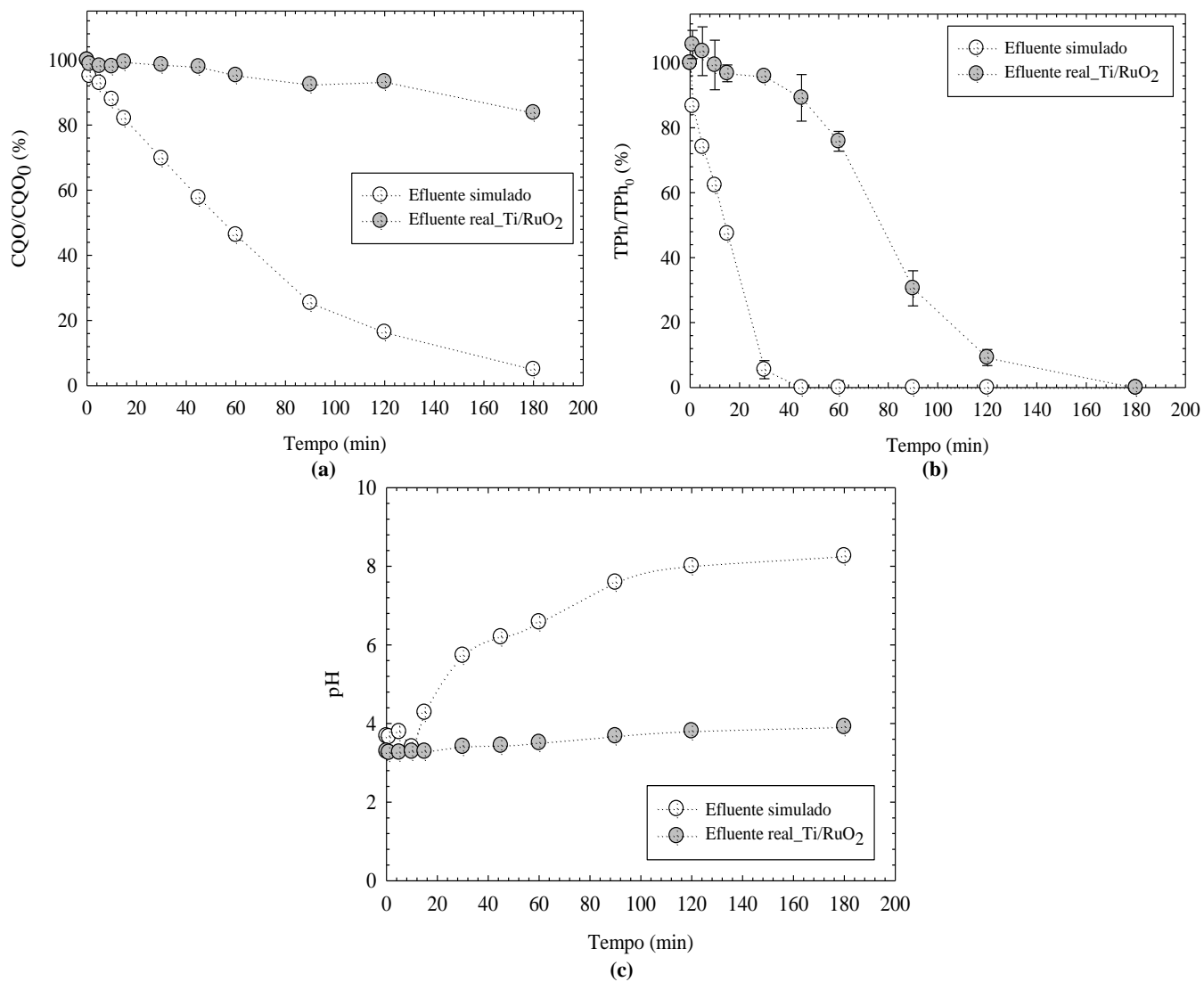


Figura 18: Comparação da (a) CQO residual, (b) do TPb residual e (c) do pH da solução ao longo da reação com a aplicação das condições de operação ótimas no efluente simulado e no efluente real para o eletrodo Ti/RuO₂.

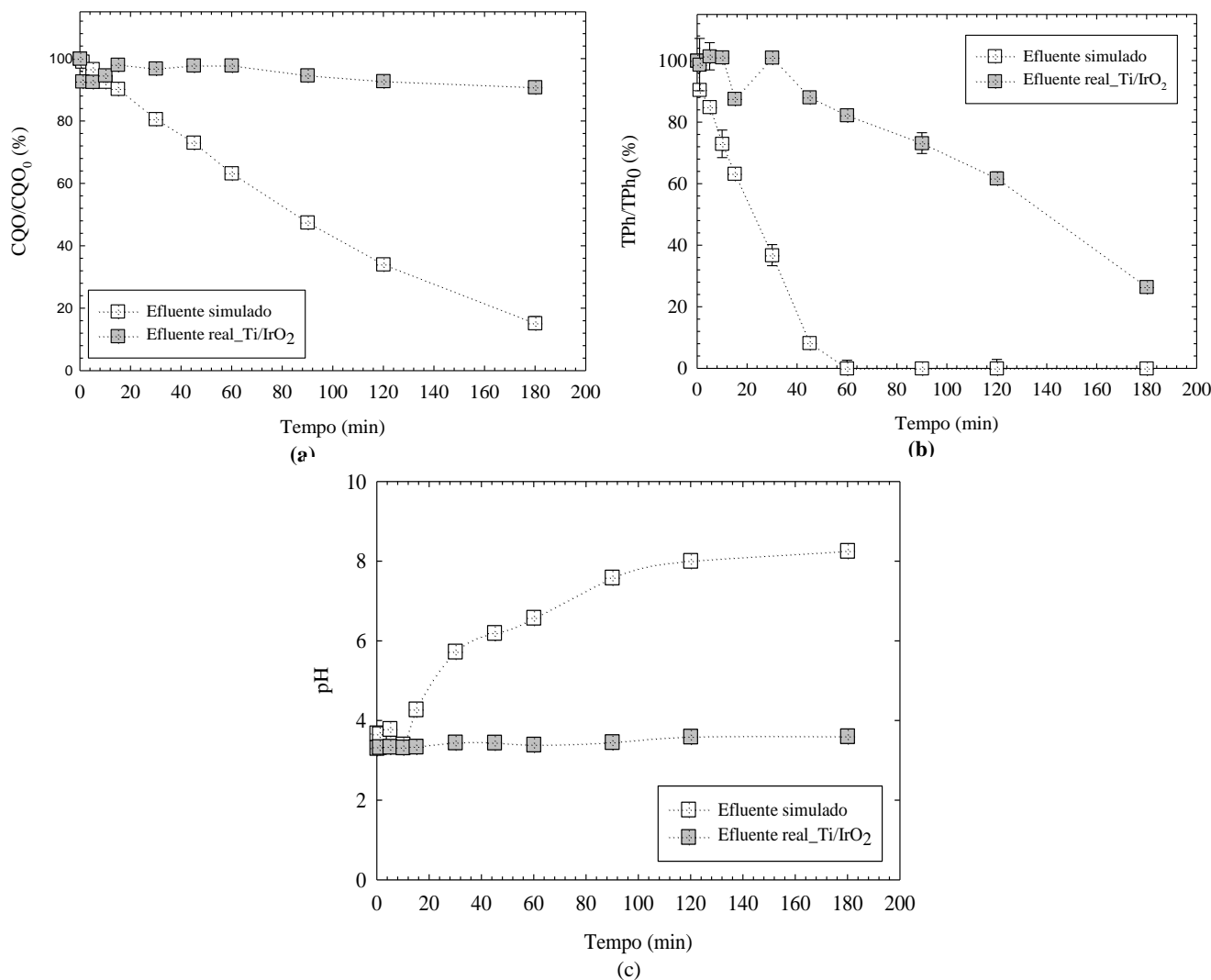


Figura 19: Comparação da (a) CQO residual, (b) do TPh residual e (c) do pH da solução ao longo da reação com a aplicação das condições de operação ótimas no efluente simulado e no efluente real para o eletrodo Ti/IrO₂.

Como se pode concluir, o tratamento em termos de remoção de matéria orgânica não foi eficiente devido ao efluente apresentar ainda uma CQO muito elevada, pelo contrário, o tratamento foi bastante eficiente na degradação do conteúdo fenólico, aquando da utilização do eletrodo Ti/RuO₂ na reação, conseguindo-se uma remoção de 100%. Logo, o processo de eletrooxidação pode ser integrado com outros processos para se conseguirem eficiências mais altas em termos de degradação de matéria orgânica.

Cromatografia líquida de alta eficiência - HPLC

Utilizou-se a cromatografia líquida para tentar acompanhar a evolução dos constituintes do efluente real antes e após eletrooxidação. Nem todos os picos se encontram bem definidos, o que dificulta ainda mais a análise das diversas substâncias presentes. No entanto, pelas

Figuras 20, 21, 22 e 23 verifica-se que a concentração das substâncias-mãe que compõem o efluente diminuem ao longo do tempo para ambos os elétrodos.

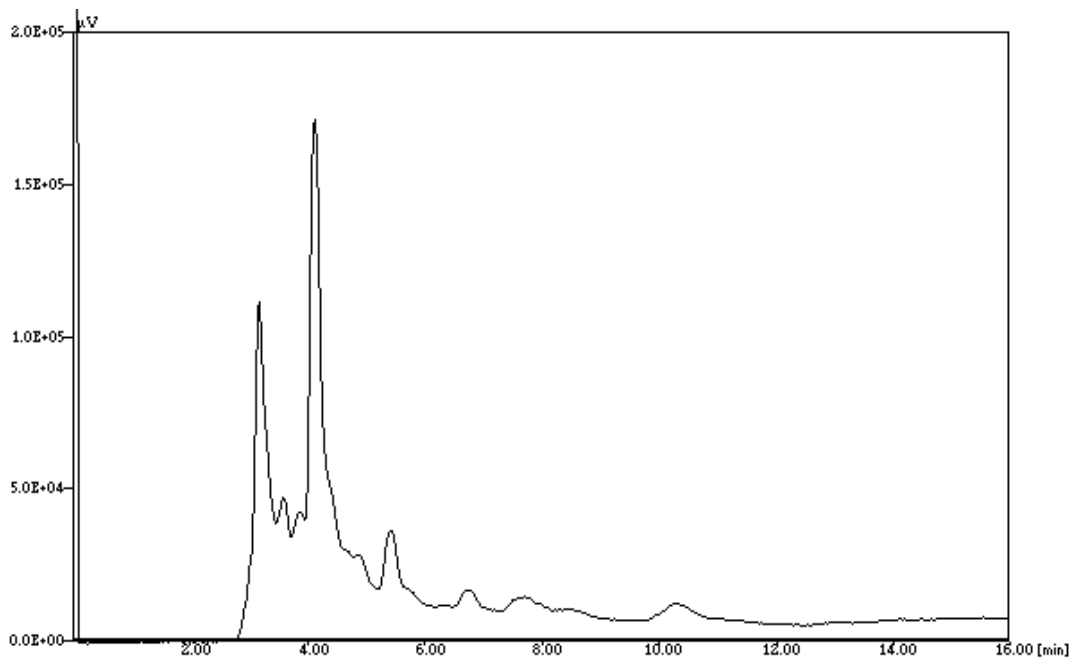


Figura 20: Cromatograma do efluente real antes da aplicação do tratamento de eletrooxidação, com o elétrodo Ti/RuO₂.

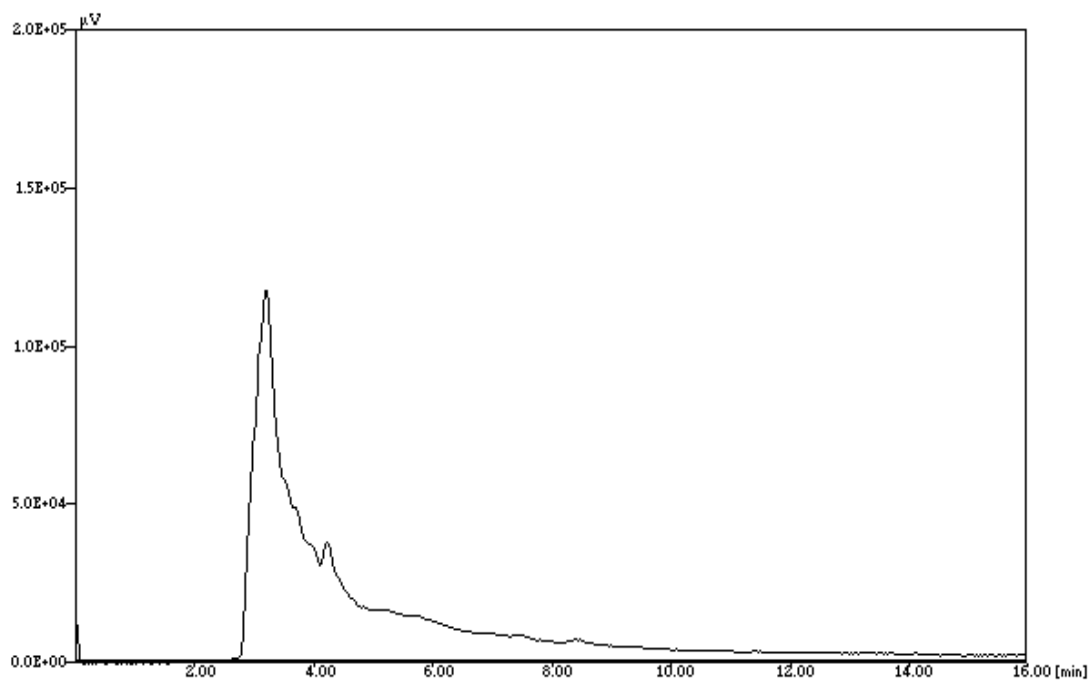


Figura 21: Cromatograma do efluente real, após 180 minutos de tratamento por eletrooxidação, com o elétrodo Ti/RuO₂.

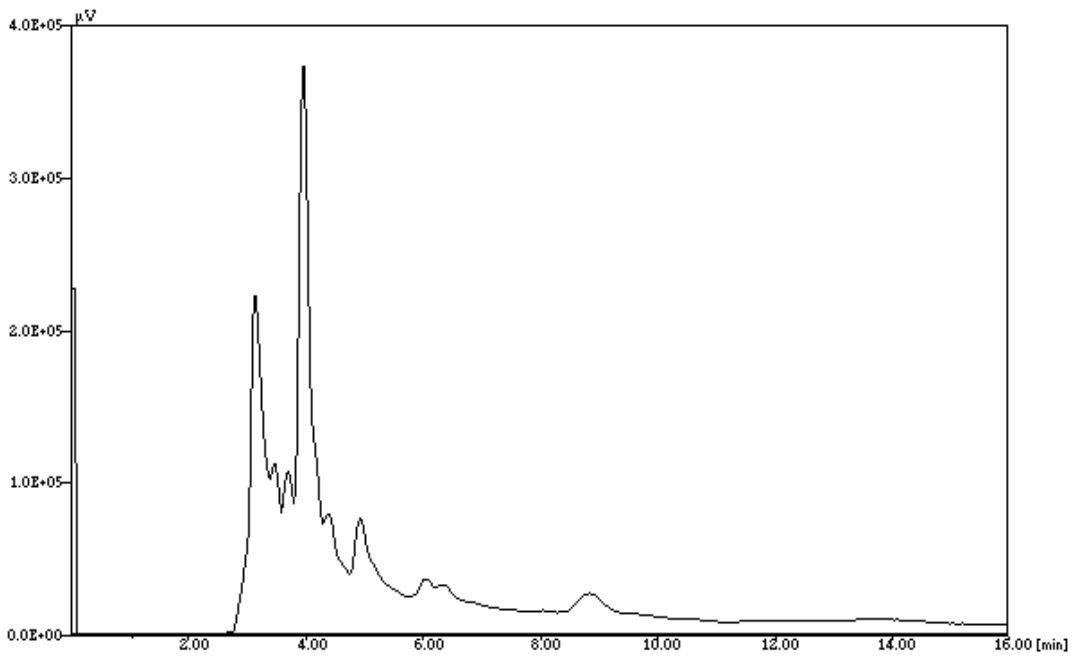


Figura 22: Cromatograma do efluente real antes da aplicação do tratamento de eletrooxidação, com o eletrodo Ti/IrO₂.

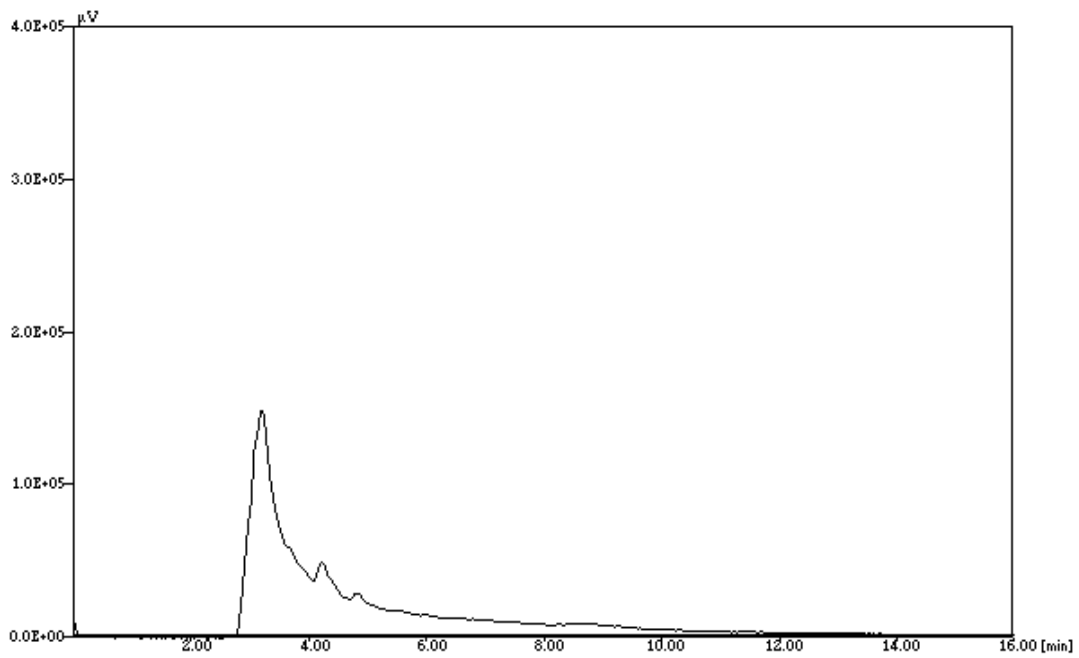


Figura 23: Cromatograma do efluente real após 180 minutos de tratamento por eletrooxidação com o eletrodo Ti/IrO₂.

4.7 Consumo de energia específica (CEE)

Uma das desvantagens deste tipo de tratamento consiste no consumo de energia elétrica necessário. Sendo assim, o consumo de energia específica (CEE) é um fator relevante uma vez que dá indicação da viabilidade económica do sistema eletroquímico. Um dos objetivos em juntar um eletrólito ao efluente a tratar é aumentar a condutividade do mesmo fazendo com que diminua a resistência ao meio, diminuindo conseqüentemente os custos associados. Segundo Panizza *et al.* (2001), o consumo de energia específica, dada em kWh/kg CQO, podendo ser estimada de acordo com a Equação (14).

$$CEE = \frac{1}{3600} \frac{F V_c}{8 \bar{\eta}} \quad (14)$$

Onde V_c é o potencial da célula (V), $\bar{\eta}$ é a média da eficiência de corrente, F é a constante de Faraday (96 487 C/mol) e o 8 é a massa equivalente do oxigénio (g/eq).

A média da eficiência de corrente é obtida a partir da integração da eficiência de corrente instantânea (ECI), Equação (15).

$$\bar{\eta} = \frac{\int_0^\tau ECI(t) dt}{\tau} \quad (15)$$

Onde τ é o tempo de eletrólise (s) necessário para obter a conversão da CQO em cada intervalo de tempo. O ECI foi calculado pela técnica da CQO, na qual o CQO do eletrólito é medido em intervalos regulares (Δt) durante uma corrente de eletrólise constante, e assim, a ECI_{CQO} é obtida pela relação dada na Equação (16).

$$ECI = \frac{F \times V (CQO_t - CQO_{t+\Delta t})}{8 \times I \times \Delta t} \quad (16)$$

Onde CQO_t e $CQO_{t+\Delta t}$ são os CQO's nos tempos t e $t+\Delta t$ (em g O_2/L), respetivamente, I é a corrente (A) e V é o volume de efluente (L).

Na Tabela 10, encontram-se os valores de consumo de energia específica tanto para o efluente sintético como para o efluente real, com ambos os eléctrodos estudados. Os valores dos parâmetros aplicados a estas equações foram os obtidos com as condições operatórias ótimas, densidade de corrente de 1185 A/m², uma área anódica de 21,1 cm², uma intensidade de corrente de 2,5 A e pH 3.

Analisando a Tabela 10 verificou-se que o consumo de energia, relativamente ao efluente sintético, foi menor quando se usou o elétrodo Ti/RuO₂, sendo de 130,3 kW h/kg CQO removido, e maior quando se utilizou o elétrodo Ti/IrO₂ obtendo-se para este um consumo de energia de 197,0 kW h/kg CQO. Papastefanakis *et al.* (2010), que estudaram um efluente de resíduos de lagares de azeite, obtiveram uma remoção de CQO de 71,0%, com um consumo de energia específico de 39 kWh/kg CQO com uma densidade de corrente de 500 A/m² e 1,2 g/L de NaCl utilizando o elétrodo Ti/RuO₂. Já Britto-Costa e Ruotolo, (2012), que analisou o processo de eletrooxidação num efluente de compostos fenólicos, com o mesmo tipo de elétrodo obtiveram valores próximos de remoção (remoção de CQO de 90,0%,) e com condições de operação idênticas às utilizadas nesta investigação (densidade de corrente = 1500 A/m², área de elétrodo de 28 cm²) verificando-se que os valores do consumo de energia específica para este elétrodo estão dentro dos valores esperados. Relativamente ao elétrodo Ti/IrO₂, o valor de consumo de energia específica obtido por Chatzisyneon *et al.* (2009) (estudaram o processo de eletrooxidação em resíduos de lagares de azeite) é inferior (72 kWh/kg CQO) ao obtido nesta investigação, pois as condições de operação utilizadas por estes autores (T = 80°C, 0,3 g/L NaCl e 500 A/m²) são diferentes e levam a gastos energéticos e remoções de CQO (60%) inferiores.

Para o tratamento do efluente real, o consumo específico de energia foi superior para o elétrodo de Ti/RuO₂ com um valor de 1264,6 kW h/kg CQO, enquanto para o elétrodo Ti/IrO₂ o consumo de energia foi menor, 615,6 kW h/kg CQO. Como se verificou o consumo de energia específico aumentou quando se aplicou o tratamento ao efluente real, e isto devido à maior dificuldade de degradação da matéria orgânica presente no efluente, pois este tem, para além dos ácidos fenólicos, outros compostos desconhecidos que não foram utilizados na mistura sintética. Como seria de esperar, o consumo de energia específico vai depender da maior ou menor dificuldade que as diversas frações orgânicas têm de ser oxidadas (Comninellis e Pulgarin, 1991).

Tabela 10: Consumo de energia específico para o efluente sintético e para o efluente real, com os elétrodos Ti/RuO₂ e Ti/IrO₂, para as melhores condições operatórias (1185 A/m²; 2,5 A; área anódica=21,1 cm²; pH 3).

	CEE (kW h/kg CQO)
Efluente Sintético	
Ti/RuO₂	130,3
Ti/IrO₂	197,0
Efluente Real	
Ti/RuO₂	1264,6
Ti/IrO₂	615,6

5. Conclusões e trabalhos futuros

Neste capítulo é ostentada uma visão geral dos resultados com principal interesse e são também apresentadas as principais conclusões que advêm da realização desta investigação. Sugerem-se assim alguns pontos importantes que podem vir a ser realizados num trabalho futuro.

5.1 Conclusões

O objetivo deste estudo foi desenvolver o processo de oxidação eletroquímica bem como a sua otimização para o tratamento de efluentes de lagares de azeite, com recurso a ânodos de titânio suportados com ruténio e irídio (Ti/RuO₂ e Ti/IrO₂, respetivamente).

Para otimizar o processo, utilizou-se primeiramente um efluente simulado, composto por seis ácidos fenólicos. Em cada ensaio, realizados num reator com dois elétrodos (um ânodo de titânio suportado e um cátodo de aço inoxidável) ligados a uma fonte de alimentação, que fornece energia ao sistema, foram utilizados 1000 mL do efluente simulado.

Fizeram-se variar alguns parâmetros do sistema, entre eles a intensidade de corrente, a área de eletrodo, a quantidade/tipo de eletrólito e o pH inicial da solução. Após realização dos ensaios verificaram-se que as condições de operação ótimas para o processo de eletrooxidação foram uma densidade de corrente de 1185 A/m², 10 g/L de NaCl e um pH inicial do efluente de 3. Nestas condições obteve-se para o eletrodo Ti/RuO₂ uma remoção de matéria orgânica, traduzida no valor da CQO de 95,0%, o que corresponde a um CQO final de 49,5 mgO₂/L, e uma degradação de conteúdo fenólico (TPh) de 100%. Já no caso do eletrodo Ti/IrO₂, a remoção de matéria orgânica foi ligeiramente mais baixa obtendo-se uma remoção de CQO de 84,8% correspondendo a 151,2 mgO₂/L, e atingiu-se 100% de remoção de TPh. O pH final das reações com ambos os elétrodos foi de 8, estando dentro dos limites legais de descarga de efluentes em meios hídricos, tal como os valores de CQO e TPh no caso da reação com o eletrodo Ti/RuO₂, no caso do eletrodo Ti/IrO₂ a CQO encontra-se fora dos limite legal (150 mgO₂/L), mas muito próximo deste.

As condições de operação ótimas foram aplicadas a um efluente de lagar de azeite que, apesar da sua boa condutividade, foi necessário adicionar 5 g/L de NaCl, para se atingir os 2,5 A de intensidade de corrente. No ensaio com o eletrodo Ti/RuO₂ a remoção de CQO e TPh foram de 16,2% e de 100%, respetivamente, e para o eletrodo Ti/IrO₂ obteve-se uma remoção de CQO de 9,2% e uma remoção de TPh de 73,6%. Observou-se que a eficiência de remoção

de matéria orgânica foi muito baixa no caso do efluente real, isto devido à sua composição desconhecida que pode ter influenciado o processo de eletrooxidação.

Em termos de eficiência dos elétrodos, o eletrodo de Ti/RuO₂ mostrou-se sempre mais eficiente em termos de remoção de CQO do que o eletrodo de Ti/IrO₂, devido à sua estabilidade e atividade catalítica. Já em termos de remoção de conteúdo fenólico ambos os elétrodos foram eficientes.

O estudo da ecotoxicidade do efluente sintético, demonstrou que este era ainda muito tóxico após o tratamento, pois não foi possível medir os valores de EC₂₀ e EC₅₀, podendo indicar que estes não estão incluídos dentro dos limites da série de diluições.

A análise de HPLC permitiu verificar que ocorreu uma diminuição dos compostos presentes no efluente simulado, ou seja, uma diminuição da quantidade de ácidos fenólicos.

Devido a elevados valores de intensidade de corrente utilizados o processo acarreta alguns gastos energéticos, sendo que para o efluente simulado o consumo de energia específica foi de 130,3 e 197,0 kW h/kg CQO com os elétrodos de Ti/RuO₂ e Ti/IrO₂, respectivamente. Já no caso do efluente real estes valores foram de 1264,6 e 615,6 kW h/kg CQO, com os elétrodos de Ti/RuO₂ e Ti/IrO₂, respectivamente.

Resumindo, a otimização do processo de oxidação eletroquímica para o tratamento do efluente simulado, revelou-se bastante eficiente utilizando o eletrodo Ti/RuO₂, uma vez que se obtiveram valores de CQO e TPh dentro dos limites legais estabelecidos, mas em termos de toxicidade esses valores já não foram atingidos. No caso da aplicação do tratamento por eletrooxidação ao efluente real, este demonstrou-se ineficiente.

Concluindo, o tratamento por eletrooxidação pode ser integrado com outro processo que permita um aumento da biodegradabilidade dos compostos que constituem o efluente.

5.2 Trabalhos Futuros

O sucesso do processo de eletrooxidação, depende de vários fatores, sendo que alguns foram testados nesta investigação tais como a diminuição da área de eletrodo, o aumento da condutividade do efluente, através da adição de NaCl, e consequentemente o aumento da intensidade de corrente que atravessa o efluente.

O NaCl trouxe algumas consequências no que diz respeito à leitura da toxicidade do efluente tratado, pois a elevada presença de cloreto durante o processo promove a formação de compostos tóxicos (organoclorados), logo para uma próxima investigação sugere-se explorar novos métodos de forma a diminuir a quantidade de Cl presente no efluente final, sendo uma boa opção a pesquisa e utilização de outros eletrólitos.

A transferência de massa é um fator importante neste processo, assim seria interessante para um próximo trabalho modificar e testar diferentes estruturas de células eletroquímicas, como por exemplo utilizar dois ou mais elétrodos durante o processo de eletrooxidação.

Como se verificou pela caracterização do efluente simulado e do efluente real, estes têm valores muito diferentes, principalmente no que diz respeito à CQO e à CBO₅. Neste caso, é de salientar a importância de simular um efluente cujas características sejam mais próximas às do efluente real. Para que assim, o sucesso obtido na aplicação do processo de eletrooxidação ao efluente real seja mais próximo ao obtido com o efluente simulado.

Com este estudo observou-se que era bastante aliciente integrar este processo com outro, utilizando-o como um pré ou pós-tratamento, tornando-se esta opção num possível passo a dar numa futura investigação para se verificar se a eficiência de técnicas analíticas como o CQO e o CBO₅ será superior.

Bibliografía

- Al-Malah, K., Azzam, M. O. J., & Abu-Lail, N. I. (2000). Olive mills effluent (OME) wastewater post-treatment using activated clay. *Separation and Purification Technology*, 20(2), 225–234.
- Amaral, C., Lucas, M., & Sampaio, A. (2012). Biodegradation of olive mill wastewaters by a wild isolate of *Candida oleophila*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 68, 45–50.
- Anglada, Ângela, Urriaga, A., & Ortiz, I. (2009). Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 84(12), 1747–1755.
- Azbar, N., & Cetinkaya Dokgoz, F. T. (2010). The effect of dilution and l-malic acid addition on bio-hydrogen production with *Rhodospseudomonas palustris* from effluent of an acidogenic anaerobic reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(10), 5028–5033.
- Bashir, M. J. K., Isa, M. H., Kutty, S. R. M., Awang, Z. Bin, Aziz, H. A., Mohajeri, S., & Farooqi, I. H. (2009). Landfill leachate treatment by electrochemical oxidation. *Waste Management (New York, N.Y.)*, 29(9), 2534–41.
- Belaid, C., Kallel, M., Khadhraou, M., Lalleve, G., Elleuch, B., & Fauvarque, J.-F. (2006). Electrochemical treatment of olive mill wastewaters: Removal of phenolic compounds and decolourization. *Journal of Applied Electrochemistry*, 36(10), 1175–1182.
- Belaid, C., Khadraoui, M., Mseddi, S., Kallel, M., Elleuch, B., & Fauvarque, J. F. (2013). Electrochemical treatment of olive mill wastewater: Treatment extent and effluent phenolic compounds monitoring using some uncommon analytical tools. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 25(1), 220–230.
- Boudenne, J. L., Cerclier, O., Galéa, J., & Van der Vlist, E. (1996). Electrochemical oxidation of aqueous phenol at a carbon black slurry electrode. *Applied Catalysis A: General*, 143, 185–202.
- Britto-Costa, P. H., & Ruotolo, L. A. M. (2012). phenol removal from wastewaters by electrochemical oxidation using boron doped diamond (BDD) and Ti/Ti_{0.7}Ru_{0.3}O₂. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 29(04), 763–773.
- Cañizares, P., Pérez, Á., Camarillo, R., & Llanos, J. (2006). Tannic acid removal from aqueous effluents using micellar enhanced ultrafiltration at pilot scale. *Desalination*, 200(1-3), 310–312.
- Chatzisyneon, E., Dimou, a, Mantzavinos, D., & Katsaounis, a. (2009). Electrochemical oxidation of model compounds and olive mill wastewater over DSA electrodes: 1. The case of Ti/IrO(2) anode. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3), 268–74.

- Chen, G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 38(1), 11–41.
- Chen, X., Chen, G., Gao, F., & Yue, P. L. (2003). High-performance Ti/BDD electrodes for pollutant oxidation. *Environmental Science & Technology*, 37(21), 5021–6.
- Comninellis, C., & Nerini, A. (1995). Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. *Journal of Applied Electrochemistry*, 25, 23–28.
- Comninellis, C., & Pulgarin, C. (1991). Anodic oxidation of phenol for waste water treatment. *Journal of Applied Electrochemistry*, 21(August 1990), 703–708.
- Comninellis, C., & Pulgarin, C. (1993). Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO₂ anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 23, 108–112.
- Coskun, T., Debik, E., & Demir, N. M. (2010). Treatment of olive mill wastewaters by nanofiltration and reverse osmosis membranes. *Desalination*, 259(1-3), 65–70.
- Dhouib, A., Aloui, F., Hamad, N., & Sayadi, S. (2006). Pilot-plant treatment of olive mill wastewaters by *Phanerochaete chrysosporium* coupled to anaerobic digestion and ultrafiltration. *Process Biochemistry*, 41(1), 159–167.
- Esplugas, S., Contreras, S., Pascual, E., Gim, J., & Rodri, M. (2002). Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation, 36, 1034–1042.
- Fajardo, A. S. S. (2012). *Treatment of liquid effluents by electrochemical oxidation processes*.1-70
- Galiatsatou, P., Metaxas, M., Arapoglou, D., & Kasselouri-Rigopoulou, V. (2002). Treatment of olive mill waste water with activated carbons from agricultural by-products. *Waste Management (New York, N.Y.)*, 22(7), 803 –812.
- Gargouri, O. D., Samet, Y., & Abdelhedi, R. (2013). Electrocatalytic performance of PbO₂ films in the degradation of dimethoate insecticide. *Water SA*, 39(1), 31–37.
- Giannis, A., Kalaitzakis, M., & Diamadopoulos, E. (2007). Electrochemical treatment of olive oil mill wastewater. *Chemical Technology and Biotechnology*, 82(3-4), 663–671.
- Gonçalves, M. R., Marques, I. P., & Correia, J. P. (2012). Electrochemical mineralization of anaerobically digested olive mill wastewater. *Water Research*, 46(13), 4217–25.
- Gotsi, M., Kalogerakis, N., Psillakis, E., Samaras, P., & Mantzavinos, D. (2005). Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewaters. *Water Research*, 39(17), 4177–87.
- Grady, C. P. L., Daigger, G. T., & Lim, H. C. (1999). *Biological wastewater treatment. Hazardous Waste* (Vol. October, p. 1076).
- Hanafi, F., Assobhei, O., & Mountadar, M. (2010). Detoxification and discoloration of Moroccan olive mill wastewater by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3), 807–812.

- Israilides, C. J., Vlyssides, A. G., Mourafeti, V. N., & Karvouni, G. (1997). Olive Oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system. *Bioresource Technology*, *61*, 163–170.
- Izquierdo, C. J., Canizares, P., Rodrigo, M. a., Leclerc, J. P., Valentin, G., & Lopicque, F. (2010). Effect of the nature of the supporting electrolyte on the treatment of soluble oils by electrocoagulation. *Desalination*, *255*(1-3), 15–20.
- Justino, C. I. L., Pereira, R., Freitas, A. C., Rocha-Santos, T. a P., Panteleitchouk, T. S. L., & Duarte, A. C. (2012). Olive oil mill wastewaters before and after treatment: a critical review from the ecotoxicological point of view. *Ecotoxicology (London, England)*, *21*(2), 615–29.
- Juttner, K., Galla, U., & Schmieder, H. (2000). Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. *Electrochimica Acta*, *45*, 2575–2594.
- Kapellakis, I. E., Tsagarakis, K. P., Avramaki, C., & Angelakis, a. N. (2006). Olive mill wastewater management in river basins: A case study in Greece. *Agricultural Water Management*, *82*(3), 354–370.
- Klavarioti, M., Mantzavinos, D., & Kassinos, D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, *35*(2), 402–17.
- Körbahti, B. K., & Tanyolaç, A. (2003). Continuous electrochemical treatment of phenolic wastewater in a tubular reactor. *Water Research*, *37*(7), 1505–14.
- Kotta, E., Kalogerakis, N., & Mantzavinos, D. (2007). The effect of solids on the electrochemical treatment of olive mill effluents, *511*(April), 504–511.
- Li, X.-Y., Cui, Y.-H., Feng, Y.-J., Xie, Z.-M., & Gu, J.-D. (2005). Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes. *Water Research*, *39*(10), 1972–81.
- Mantzavinos, D., & Kalogerakis, N. (2005). Treatment of olive mill effluents Part I. Organic matter degradation by chemical and biological processes--an overview. *Environment International*, *31*(2), 289–95.
- Martínez-Huitle, C. a, & Ferro, S. (2006). Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chemical Society Reviews*, *35*(12), 1324–40.
- Martínez-huitle, C. A., & Andrade, L. S. (2011). Electrocatalysis in wastewater treatment: recent mechanism advances. *Quimica Nova*, *34*(5), 850–858.
- Martínez-Huitle, C. a., & Brillas, E. (2009). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, *87*(3-4), 105–145.
- Martins, R. C., Amaral-Silva, N., & Quinta-Ferreira, R. M. (2010). Ceria based solid catalysts for Fenton's depuration of phenolic wastewaters, biodegradability enhancement and toxicity removal. *Applied Catalysis B: Environmental*, *99*(1-2), 135–144.

- Mekki, A., Dhouib, A., & Sayadi, S. (2006). Changes in microbial and soil properties following amendment with treated and untreated olive mill wastewater. *Microbiological Research*, 161, 93–101.
- Mollah, M. Y., Schennach, R., Parga, J. R., & Cocke, D. L. (2001). Electrocoagulation (EC)--science and applications. *Journal of Hazardous Materials*, 84(1), 29–41.
- Panizza, M., & Cerisola, G. (2006). Olive mill wastewater treatment by anodic oxidation with parallel plate electrodes. *Water Research*, 40(6), 1179–84.
- Panizza, M., & Cerisola, G. (2009). Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chemical Reviews*, 109(12), 6541–69.
- Panizza, M., Michaud, P. A., Cerisola, G., & Comninellis, C. (2001). Electrochemical treatment of wastewaters containing organic pollutants on boron-doped diamond electrodes: Prediction of specific energy consumption and required electrode area. *Electrochemistry Communications*, 3, 336–339.
- Papastefanakis, N., Mantzavinos, D., & Katsaounis, A. (2010). DSA electrochemical treatment of olive mill wastewater on Ti/RuO₂ anode. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40(4), 729–737.
- Peres, J., & Santos, L. (1998). Alguns processos de tratamento e valorização das águas ruças uma breve síntese. *Revista de Ciências Agrárias*, 393–399.
- Poerschmann, J., Weiner, B., & Baskyr, I. (2013). Organic compounds in olive mill wastewater and in solutions resulting from hydrothermal carbonization of the wastewater. *Chemosphere*, 92(11), 1472–1482.
- RAJESHWAR, K., IBANEZ, J. G., & SWAIN, G. M. (1994). Electrochemistry and the environment. *Journal of Applied Electrochemistry*, 24, 1077–1091.
- Rodrigues, R. F. (2014). *Processos Avançados de Eletroquímica para o Tratamento de Efluentes*. 1-54.
- Souza, F. L., Miwa, D. W., Rodrigo, M. A., & Motheo, A. J. (2014). Electrochemical Degradation of Dimethyl Phthalate Ester on a DSA® Electrode. *J. Braz. Chem. Soc.*, 25(3), 492–501.
- Souza, R. B. A., & Ruotolo, L. A. M. (2013). Phenol Electrooxidation in Different Supporting Electrolytes Using Boron-Doped Diamond Anodes, 8, 643–657.
- Tahar, N. B., & Savall, A. (1999). Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution on bismuth doped lead dioxide: a comparison of the activities of various electrode formulations. *Journal of Applied Electrochemistry*, 29, 277–283.
- Trasatti, S. (2000). Electrocatalysis: understanding the success of DSA®. *Electrochimica Acta*, 45, 2377–2385.
- Turano, E., Curcio, S., Paola, M. G. De, Calabrò, V., & Iorio, G. (2002). An integrated centrifugation–ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater. *Journal of Membrane Science*, 209(2), 519–531.

- Turro, E., Giannis, A., Cossu, R., Gidarakos, E., Mantzavinos, D., & Katsaounis, A. (2011). Electrochemical oxidation of stabilized landfill leachate on DSA electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 190(1-3), 460–465.
- Un, T., & Bakır, O. (2006). Electrocoagulation of olive mill wastewaters. *Separation and Purification Technology*, 52, 136–141.
- Un, U. T., Altay, U., Koparal, a. S., & Ogutveren, U. B. (2008). Complete treatment of olive mill wastewaters by electrooxidation. *Chemical Engineering Journal*, 139(3), 445–452.
- Wang, C., Chou, W., & Kuo, Y. (2009). Removal of COD from laundry wastewater by electrocoagulation / electroflotation. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 81–86.
- Yavuz, Y., & Koparal, A. (2006). Electrochemical oxidation of phenol in a parallel plate reactor using ruthenium mixed metal oxide electrode. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 296–302.

Imagens da capa retiradas de:

-Trabalho da dissertação

-<http://saturno-lm-gamecube.blogspot.pt/> (16/02/2015) e <http://www.aopa.org/Headlines-i-24-24.html> (16/02/2015)

